Elektrosorption organischer Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch – Naturwissenchaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Dietrich Rolle
aus Neuss

Düsseldorf
1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ELEKTROSORPTION ORGANISCHER VERBINDUNGEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dietrich Rolle

aus Neuss

Düsseldorf

1987

Gedruckt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Düsseldorf

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J.W.Schultze
2. Berichterstatter: Priv. -Doz. Dr. M.Schwuger

Tag der mündlichen Prüfung: 12.5.1987

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Düsseldorf angefertigt.

Herrn Prof. Dr. J.W.Schultze danke ich für die Themenstellung, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und für die von ihm eröffneten Möglichkeiten, Teile der Arbeit auf verschiedenen Tagungen vorzustellen.
Allen Kolleginnen und Kollegen des Institutes sei Dank gesagt für die gute Zusammenarbeit und Atmosphäre; den Herren U.Collisi, S.Haupt und D.Speckmann für manchen gelungenen Scherz.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0021

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in Vorträgen, Postern und Veröffentlichungen vorgestellt.

F.D.Koppitz, J.W.Schultze, D.Rolle
"The Electrosorption Valency of Aliphatic Substances"
Poster bei der 34. ISE Tagung, Erlangen 18.-23. 9. 1983
und
Extended Abstracts der Tagung, Poster Nr. 915

F.D.Koppitz, J.W.Schultze, D.Rolle
"The Electrosorption Valency of Organic Electrosorbates, Part I Aliphatic Compounds"
J. Electroanal. Chem. 170, 5 (1984)

D.Rolle, J.W.Schultze
"The Role of Charge Transfer in the Adsorption of Aromatic Compounds at Metal Electrodes"
3rd Internat. Fischer Symposium, Karlsruhe 15.-19.6. 1985
und
Electrochim. Acta 31, 991 (1986)

D.Rolle, J.W.Schultze
"Die Adsorption von Aromaten an Metalloberflächen"
Poster bei der Tagung der GDCh-Fachgruppe "Angewandte Elektrochemie", Düsseldorf 2.-5. 10. 1985
und
Dechema Monographie Vol. 102, 65 (1986)

D.Rolle, M.Goledzinowski, J.W.Schultze
"Adsorption, Polymerisation and Incorporation of Inhibitor PAB in Oxide Films"
6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara 16.-20.9. 1985
und
Proceedings der Tagung, S. 441

M.Goledzinowski, D.Rolle, J.W.Schultze
"Passivity of Nickel Electrodes in Presence of the Inhibitor PAB"
Werkst. u. Korr. 36, 381 (1985)

J.W.Schultze, D.Rolle
"Electropolymerisation and Conductivity of Inhibitors with PAB as Example"
International Workshop "Electrochemistry of Polymer Layers", Duisburg 15.-17. 9. 1986
und
Makromol. Chem., Marcomol. Symp., 8, im Druck

D.Rolle, J.W.Schultze
"The Electrosorption Valency of Aromatic Electrosorbates, Part II Aromatic and Heterocyclic Compounds"
J. Electroanal. Chem., zur Veröffentlichung angenommen

I. Einleitung und Problemstellung.....1

II. Die Elektrosorption organischer Moleküle.....3

II.1. Einleitung und Übersicht.....3

II.2. Thermodynamische Beschreibung und mikroskopisches Modell.....7

II.2.1. Thermodynamik der Elektrosorption am Beispiel des t-Butylamin.....7

II.2.2. Mikroskopisches Modell.....17

II.3. Die Elektrosorption von aliphatischen Molekülen.....23

II.4. Die Elektrosorption von aromatischen und heterocyclischen Molekülen.....29

II.4.1. Die Elektrosorption von Phenol.....29

II.4.2. Die Elektrosorptionswertigkeit am Ladungsnullpunkt...36

II.4.2.1. Flache Orientierung.....36

II.4.2.2. Senkrechte Orientierung.....44

II.4.2.3. Ionogene Systeme.....51

II.4.2.4. Adsorptionsenthalpie am Ladungsnullpunkt.....53

II.4.3. Die Energetik des Ladungsübergangs.....56

II.4.4. Reorientierungsprozesse.....61

II.4.4.1. Änderung der Orientierung mit dem Potential.....61

II.4.4.2. Änderung der Orientierung mit der Oberflächenkonzentration.....71

II.4.5. Zusammenfassung.....75

II.5. Die Adsorption von 2-Pentylamino-benzimidazol (PAB)..77

II.5.1. Experimentelles.....77

II.5.2. Adsorption von PAB auf Quecksilber.....79

II.5.3. Adsorption von PAB auf Gold.....85

III. Elektrochemisch induzierte Polymerisation von PAB....89

III.1. Einleitung 89

III.2. Experimentelles.....92

III.3. Bildung von Poly-pentylamino-benzimidazol (PPAB).....93

III.4. Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung an PPAB.....100

III.5. Elektronentransferreaktionen an PPAB.....102

III.6. Abscheidungsschichten auf PPAB.....107

III.7. PPAB auf passivem Nickel.....111

IV. Zusammenfassung.....117

V. Anhang.....121

VI. Literaturverzeichnis.....144

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Befindet sich eine feste Phase in Kontakt mit einer Flüssigkeit, in welcher sich gelöste organische oder anorganische Ionen oder Neutralmoleküle befinden, so ist eine Anreicherung dieser Substanz an der Phasengrenze möglich. Ist der Festkörper elektrisch geladen, so bezeichnet man diesen Vorgang anstelle von Adsorption mit Elektrosorption. Die vorliegende Arbeit widmet sich ausschließlich der Sorption organischer Verbindungen, welche neben dem rein wissenschaftlichen Interesse am Aufbau der Phasengrenze fest-flüssig im Zentrum des Interesses verschiedenster Bereiche liegt. Dies sind neben der Elektrosynthese und Elektrokatalyse die Korrosionsinhibition und Galvanotechnik, wo organische Additive als Glanzbildner eingesetzt werden. Da bis heute eine umfassende und vergleichende Analyse der Elektrosorption der organischen Verbindungen auf Basis der Elektrosorptionswertigkeit fehlt, soll den thermodynamischen Daten, sowie ihrer makroskopischen Interpretation breiter Raum gewidmet werden. Dies wird durch eigene Messungen mit dem kommerziellen Buntmetallinhibitor 2-Pentylamino--benzimidazol (PAB) ergänzt. Abb. 1 zeigt schematisch, daß verschiedene Orientierungen des Moleküls auf dem blanken Metall eingenommen werden können, im Grenzfall senkrechte (A) oder flache (B) Ausrichtung. Neben der reinen Adsorption sind weitere Möglichkeiten der Modifizierung der Phasengrenze denkbar. Sie kann metallseitig auch aus einer oxidischen Deckschicht bestehen, auf der neben Adsorption (D) auch Inkorporation in das Oxid möglich ist (E). Eine elektrochemische Oxidation kann die Bildung polymerer Deckschichten zur Folge haben (C); im Falle des Oxides muß das organische Material nicht unbedingt nur im Sinne eines Sandwiches auf diesem haften (F), es könnte auch mit verschiedenen Konzentrationsprofilen mit in das Oxid eingebaut werden. Somit war die Frage, ob sich neben der reinen Adsorption die gezeigten modifizierten Phasengrenzen

UNIV. LEIDEN BIBL.

mit dem genannten Inhibitor realisieren lassen. Neben der Bildung und dem Nachweis durch oberflächenanalytische Methoden, stehen ihre elektrochemischen Eigenschaften im Mittelpunkt der Untersuchungen.

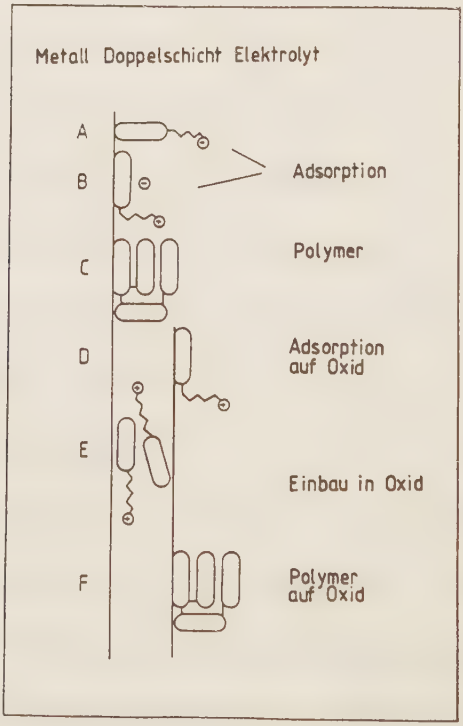


Abb. 1 Schematische Darstellung möglicher Strukturen der Phasengrenze blankes Metall bzw. Oxidschicht mit PAB.

II. DIE ELEKTROSORPTION ORGANISCHER MOLEKÜLE

II.1. EINLEITUNG UND ÜBERSICHT

Die Elektrosorption organischer Moleküle wurde nach den fundamentalen Arbeiten von G.Lippmann (1873), J.W.Gibbs (1876), H.Helmholtz (1897), M.Gouy (1903), A.N.Frumkin (1926), J.A.V.Butler (1929) und D.Grahame (1947) ausgiebig untersucht /1-4/. Die verschiedenen Veröffenlichungen beschränken sich meist auf eine Substanz, so daß ein Vergleich mit anderen Verbindungen nur schwer möglich ist. Ein zentrales Problem bleibt dabei immer die Frage nach der Orientierung der Molekel in der Phasengrenze. Die Abb. 2 zeigt ein Schemabild verschiedener Anordnungen, die Ionen des Grundelektrolyten bilden die äußere Helmholtzschicht, von der Metalloberfläche, im folgenden ausschließlich Quecksilber, durch adsorbiertes Wasser getrennt. Die linearen oder ringförmigen Moleküle, letztere schematisiert in der seitlichen Aufsicht, können senkrecht (B) und (C) oder flach (D) orientiert sein. Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe (-OH, $-NH_2$,-COOH usw.) besitzen ein Dipolmoment, der Vektor desselben kann im Grenzfall in Richtung des Feldes (B,φ=0°), entgegengesetzt (C,φ=180°) oder senkrecht zu ihm (D,φ=90°) orientiert sein. Die Situation wird bei den bifunktionellen Molekülen schwieriger, da die funktionellen Gruppen zur Lösung ausgerichtet sein können (E); flache und senkrechte Orientierungen sind hingegen ebenfalls möglich. Komplizierend kann sich die Ausrichtung des Moleküls ändern, ein Übergang von zunächst flacher (D) zu senkrechter ((B) oder (C)) Anordnung findet man bei einigen Aromaten als Funktion sowohl des Potentials als auch der Bedeckung. Die für beide Orientierungen berechenbaren Adsorptionsenthalpien weisen eine in etwa parabelförmige Abhängigkeit vom Potential auf, aus ihrer Lage zueinander ergibt sich dann eine Änderung in der Ausrichtung, wenn sich die Parabeln

schneiden, Kap. II.4.4.1..

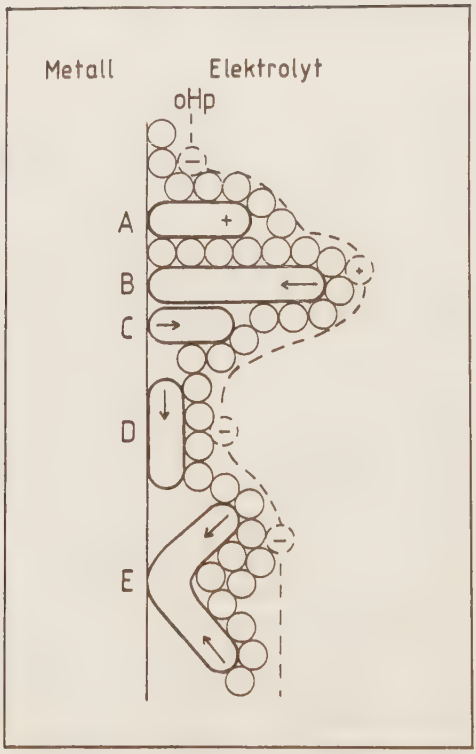


Abb. 2 Schematische Darstellung der Doppelschicht mit verschieden ausgerichteten Molekülen. Die Pfeile markieren die Richtung des Dipolvektors.

Abb. 2 zeigt auch, daß der Elektrosorption einer Substanz S mit der Ladung z immer die Verdrängung von ν an der Oberfläche adsorbierten Wassermolekülen vorausgeht.

$$\nu\, M\text{-}H_2O + S^z \longleftrightarrow M\text{-}S^{z+\lambda} + \nu H_2O + \lambda e^- \qquad (1)$$

Von besonderem Interesse ist dabei die Frage, ob die Sorptionsbindung einen chemischen Anteil enthält, es also

zum Austausch von λ Elektronen kommt. Ein Ladungsübergang ist bei anorganischen Ionen experimentell erwiesen /5/, er konnte erfolgreich mit der Differenz der Elektronegativitäten /6/ und der Austrittsarbeiten /7/ korreliert werden. Des Weiteren konnte λ aus theoretischen Berechnungen auf Basis der HMO-Theorie sowie des Anderson--Modelles bestimmt werden /8-10/. Für organische π-Systeme wird eine Wechselwirkung zwar häufig angenommen ("this is due to π-electron interaction"), eine quantifizierende und vergleichende Analyse fehlt allerdings. Dabei sollte der Ladungsübergang von der adsorbierten Spezies zum Metall und umgekehrt vom Fermi-Niveau der Elektronen im Metall, also der Elektronenaustrittsarbeit, sowie dem Ionisierungspotential I und der Elektronenaffinität A des Adsorbates abhängen. Im Fall von Molekülen sind also die energetischen Positionen von HOMO und LUMO des Elektrosorbates von entscheidender Bedeutung. Da zwischen dem Oxidationspotential und I /11, 12/ bzw. dem Reduktionspotential und A /13-15/ lineare Korrelationen existieren, war es vielversprechend, nach Verknüpfungen des Ladungsüberganges mit entsprechenden elektronischen und elektrochemischen Daten der Moleküle zu suchen (Kap. II.4.2.1.) und (Kap. II.4.3.). Von besonderem Interesse ist dabei auch, inwieweit sich diese Chemisorption in den Adsorptionsenthalpien reflektiert (Kap. II.4.2.4.).
Die Enthalpien sind allerdings keineswegs unabhängig von der jeweiligen Oberflächenkonzentration, die Analyse ergibt für einige Substanzen starke Abstoßung zwischen den adsorbierten Teilchen. Dies kann auf starken Ladungsübergang zurückgeführt werden; der Frumkinsche Wechselwirkungsparameter erhält so eine neue physikalische Interpretation (Kap. II.4.4.2.).
Zunächst werden allerdings am Beispiel des t-Butylamins exemplarisch die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Elektrosorptionsdaten beleuchtet, bevor diese mit den mikroskopischen Parametern der adsorbierten Moleküle

verknüpft werden (Kap. II.2.2.). In Kap. II.3. wird das Konzept der Elektrosorptionswertigkeit auf die aliphatischen Verbindungen angewandt. Als Schlüsselverbindung für aromatische und heterocyclische Moleküle dient das in Kap. II.4.1. ausführlich behandelte Phenol, welches die Eigenheiten dieser Verbindungsklassen, also Umorientierung und Ladungsübergang demonstriert. Am Ende von Kap. II. folgen Messungen zur Adsorption des Inhibitors 2-Pentylamino-benzimidazol auf Quecksilber und Gold, sowie ihre Interpretation und Einordnung in das Konzept von Kap. II.4..

II.2. THERMODYNAMISCHE BESCHREIBUNG UND MIKROSKOPISCHES MODELL

II.2.1. THERMODYNAMIK DER ELEKTROSORPTION AM BEISPIEL DES t-BUTYLAMINS

Bei flüssigen Metallen kann man die Oberflächenspannung σ als Funktion des Elektrodenpotentials ε und des chemischen Potentials $\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s$ einer Substanz S mit Hilfe eines Elektrokapillarmeters messen. Abb. 3 zeigt die Elektrokapillarkurven von t-Butylamin für einige Konzentrationen. Das Beispiel des tertiären Amins wurde gewählt, da sein Adsorptionsverhalten zum einen unproblematisch interpretierbar ist, zum anderen ist die zu Grunde liegende Arbeit von G.Borgesani /16/ beispielhaft ausführlich. Die Abbn. 3, 4, 6, 7, 10 und 11 sind eben dieser Arbeit entnommen. Abb. 3 zeigt, daß sich das Maximum der Elektrokapillarkurven mit steigender Aminkonzentration zu positiven Potentialen verschiebt. Hier und in den folgenden Abbildungen ist die Potentialskala auf den Ladungsnullpunkt der Grundlösung ε_N bezogen, also $\varepsilon_N = 0.0$ V. Bei stark positiven und negativen Potentialen zeigt die Einmündung der Elektrokapillarkurven in die des Grundelektrolyten Desorption an.
Mit der Fundamentalgleichung der Elektrokapillarität

$$d\sigma = -q_m d\varepsilon - \Sigma \Gamma_i d\mu_i = -q_m d\varepsilon - RT \Sigma \Gamma_i d\ln a_i \qquad (2)$$

gilt für konstantes chemisches Potential nach Lippmann für die Ladung der Elektrode q_m:

$$-(\partial\sigma/\partial\varepsilon)_{\mu_s} = q_m \qquad (3)$$

Abb. 4 zeigt den typischen, sich mit steigender Konzentration verstärkenden, S-förmigen Verlauf der Ladungs--Potential-Kurven. Deutlich ist die Verschiebung des Ladungsnullpunktes ($q_m = 0$) mit steigender Konzentration zu erkennen. Die Steigung der Kurven in Abb. 4 entspricht der

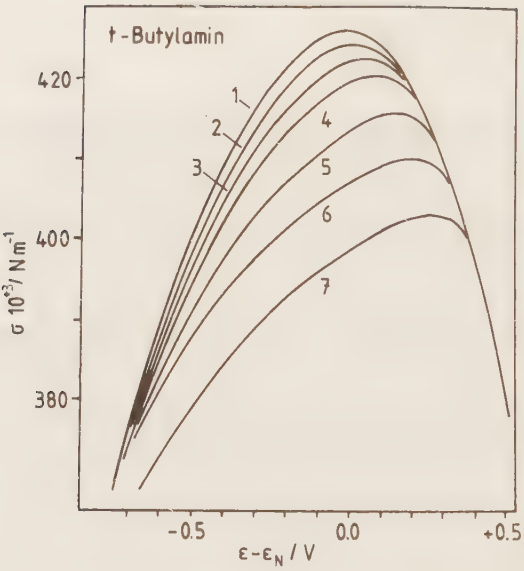


Abb. 3 Elektrokapillarkurven von t-Butylamin in 0.5 m Na_2SO_4 + 0.01 m NaOH; c(mol/l): (1) 0; (2) 0.0172; (3) 0.0378; (4) 0.0454; (5) 0.0837; (6) 0.1420; (7) 0.288. ε_N = 0.843 V vs 0.5 m Hg_2SO_4 /16/.

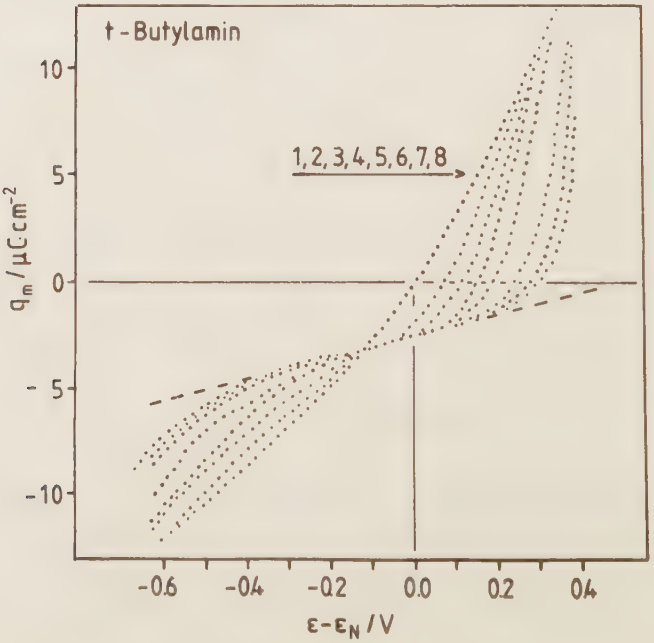


Abb. 4 Ladungs-Potentialkurven von t-Butylamin; c(mol/l): (1) 0; (2) 0.008; (3) 0.017; (4) 0.025; (5) 0.038; (6) 0.045; (7) 0.065; (8) 0.084 /16/.

zweiten Ableitung der Elektrokapillarkurven der Abb. 3 und nach Lippmann der Adsorptionskapazität C_{ad}:

$$-(\partial^2\sigma/\partial\varepsilon^2)_{\mu_s} = (\partial q_m/\partial\varepsilon)_{\mu_s} = C_{ad} \qquad (4)$$

Wird bei konstanter Oberflächenkonzentration abgeleitet, ergibt sich die Doppelschichtkapazität C_D:

$$(\partial q_m/\partial\varepsilon)_{\Gamma} = C_D \qquad (5)$$

Abb. 5 zeigt die entsprechenden Kurven mit der Abnahme der Kapazität mit steigender Konzentration zum Minimalwert $C_{min} = 5.3\ \mu F/cm^2$. Die Abbn. 3-5 stellen nun das experimentelle Gerüst für weitere Korrelationen. Aus der Fundamentalgleichung (2) ergibt sich für konstantes Potential die Gibbs´sche Isotherme

$$-(\partial\sigma/\partial\mu_i)_{\varepsilon,\mu_j} = \Gamma_i \qquad (6)$$

mit der die Oberflächenkonzentration Γ_{ad} bestimmt werden kann. Bei ausreichend hoher Leitsalzkonzentration ist der Anteil der diffusen Doppelschicht zu vernachlässigen, der Potentialabfall ist also auf die äußere Helmholtzschicht konzentriert, $\Delta\varphi_{diff} = 0$. Dies hat zur Folge, daß die Oberflächenkonzentration in der diffusen Schicht gegenüber jener der inneren Helmholtzschicht Γ_{ad} ebenfalls ignoriert werden kann, $\Gamma_{diff} << \Gamma_{ad}$; letztere im folgenden mit Γ bezeichnet.

Abb. 6 zeigt das Ergebnis in Form der Isothermen $\Gamma = f(c, \varepsilon, q_m)$. Es ergibt sich der für Neutralmoleküle typische glockenartige Verlauf mit dem Maximum nahe am Ladungsnullpunkt ε_N.

Für die gemischten Ableitungen der Lippmann- und Gibbs--Gleichung (3) und (6) gilt:

$$-(\partial^2\sigma/\partial\varepsilon\,\partial\mu_s) = (\partial q_m/\partial\mu_s)_{\varepsilon} \qquad (7a)$$

$$-(\partial^2\sigma/\partial\mu_s\partial\varepsilon) = (\partial\Gamma/\partial\varepsilon)_{\mu_s} \qquad (7b)$$

Da die beiden linken Seiten wegen des Satzes von Schwarz

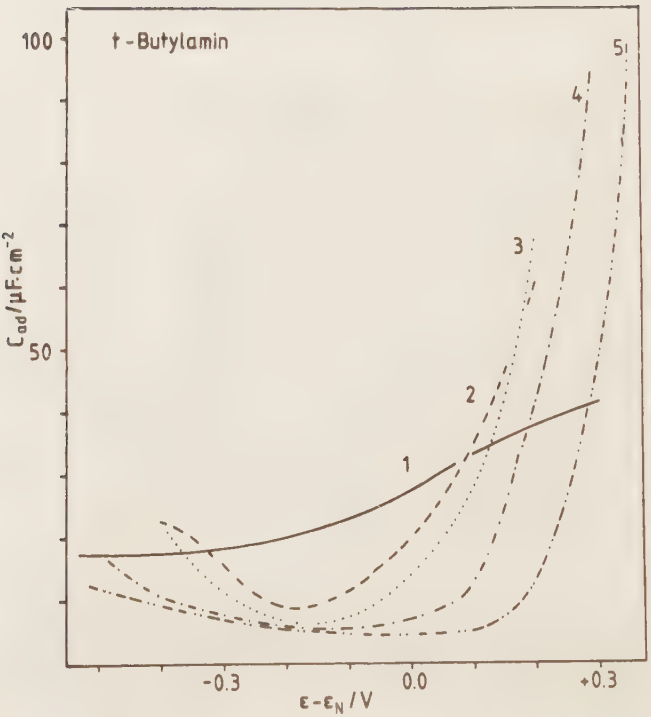


Abb. 5 Potentialabhängigkeit der Kapazität für t-Butylamin; c(mol/l): (1) 0; (2) 0.008; (3) 0.025; (4) 0.038; (5) 0.065 nach /16/

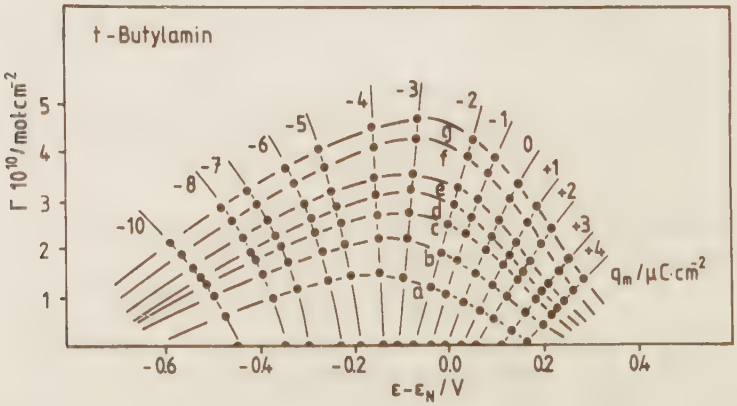


Abb. 6 Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration vom Potential und der Ladung für t-Butylamin; c(mol/l): (a) 0.0172; (b) 0.0246; (c) 0.0313; (d) 0.0378; (e) 0.0454; (f) 0.0645; (g) 0.0934 /16/.

gleich sein müssen, folgt:

$$(\partial q_m/\partial \mu_S)_\varepsilon = (\partial \Gamma/\partial \varepsilon)_{\mu_S} = C_{ad}/F \qquad (8)$$

Für die Änderung der Ladung mit der Oberflächenkonzentration gilt mit Gl. (8) und der Kettenregel:

$$(\partial q_m/\partial \Gamma)_\varepsilon = (\partial q_m/\partial \mu_S)_\varepsilon \cdot (\partial \mu_S/\partial \Gamma)_\varepsilon = (\partial \Gamma/\partial \varepsilon)_{\mu_S} (\partial \mu_S/\partial \Gamma)_\varepsilon = -(\partial \mu_S/\partial \varepsilon)_\Gamma \qquad (9)$$

Diese Gleichung stellt nun die Definitionsgleichung für die, von J.W.Schultze und K.J.Vetter benannte Elektrosorptionswertigkeit γ dar /17/.

$$(\partial q_m/\partial \Gamma)_\varepsilon = -(\partial \mu_S/\partial \varepsilon)_\Gamma = -\gamma F \qquad (10)$$

Bzw.

$$(\partial \mu_S/\partial \varepsilon)_\Gamma = RT(\partial \ln a_S/\partial \varepsilon)_\Gamma = (\partial \Delta G_{ad}/\partial \varepsilon)_\Gamma \qquad (11)$$

da die freie Adsorptionsenthalpie ΔG_{ad} aus ln a_S des Adsorbates und einem konstanten Faktor (Γ=konst.) berechnet wird.
Für die Potentialabhängigkeit von γ gilt mit Gl.(4) :

$$(\partial(\gamma F)/\partial \varepsilon)_\Gamma = -\partial(\partial q_m/\partial \Gamma)_\varepsilon/\partial \varepsilon = -\partial(\partial q_m/\partial \varepsilon)_\Gamma/\partial \Gamma = -(\partial C_D/\partial \Gamma)_\varepsilon \qquad (12)$$

Sie ist also durch die Änderung der Doppelschichtkapazität mit der Oberflächenkonzentration gegeben. Da die Potentialskala auf den Ladungsnullpunkt ε_N bezogen ist, kommt der Elektrosorptionswertigkeit an eben diesem Potential, gekennzeichnet durch γ_N, besondere Bedeutung zu. Nach Integration der Gl. (12) folgt:

$$\gamma(\varepsilon) = \gamma_N - F^{-1} \int_{\varepsilon_N}^{\varepsilon} (\partial C_D/\partial \Gamma)_\varepsilon \, d\varepsilon \qquad (13)$$

Nur der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, daß die Differentiale

$$(\partial q_m/\partial \Gamma)_{\mu_S} = (\partial \mu_S/\partial \varepsilon)_{q_m} = -\gamma_{galv} F \qquad (14)$$

auch Esin-Marcov-Koeffizienten genannt, die Elektrosorptionswertigkeit unter galvanostatischen Bedingungen definiert. γ_{galv} unterscheidet sich allerdings von

γ_{pot}, den Zusammenhang liefert:

$$\gamma_{galv} = \gamma_{pot} - C_D / C_{ad} \qquad (15)$$

Alle im weiteren angeführten Werte und Betrachtungen beziehen sich auf γ unter potentiostatischen Bedingungen, also Gl. (10).

Um γ aus der Ladungsänderung während der Adsorption bestimmen zu können, werden die Kurven der Abb. 6 vertikal geschnitten, es folgen die in Abb. 7 dargestellten Geraden $q_m = f(\Gamma)$ für konstantes Potential. Schneidet man Abb. 6 dagegen horizontal, folgt für die Potentialabhängigkeit des chemischen Potentials Abb. 8. In Abb. 9 sind die aus beiden Figuren bestimmten Werte für die Elektrosorptionswertigkeit eingezeichnet. Die Potentialabhängigkeit ist um den Ladungsnullpunkt etwa linear, im anodischen Bereich allerdings etwas steiler. Nach Gl. (12) muß dies Ursache in der Änderung von C_D haben. In Abb. 10 ist deswegen die Abnahme der Kapazität mit der Oberflächenkonzentration bis zum minimalen Wert angegeben. Aus den Steigungen der Kurven bei $\Gamma = 10^{-10}$ mol/cm^2 berechnet sich entsprechend Gl. (13) die Potentialabhängigkeit von γ. Diese ist zusätzlich in Abb. 9 mit angegeben. Insgesamt folgt aus dieser Figur, daß die aus den Abbn. 7 und 8 berechneten γ-Werte zufriedenstellend übereinstimmen, die Werte für die Potentialabhängigkeit aus der Abnahme der Kapazität stützen das insgesamt in sich schlüssige Bild der thermodynamischen Daten des t-Butylamins.

Sehr viel ist über die Wahl der "richtigen" Isothermen bei der Elektrosorption geschrieben worden. Die bekannteste ist zweifellos die von Langmuir

$$RT \cdot \ln\left[\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{55.5}{c}\right] = -\Delta G_{ad} \qquad (16)$$

welche mit dem Bedeckungsgrad $\theta = \Gamma / \Gamma_m$ und der Konzentration c Werte für die freie Adsorptionsenthalpie ΔG_{ad} liefert.

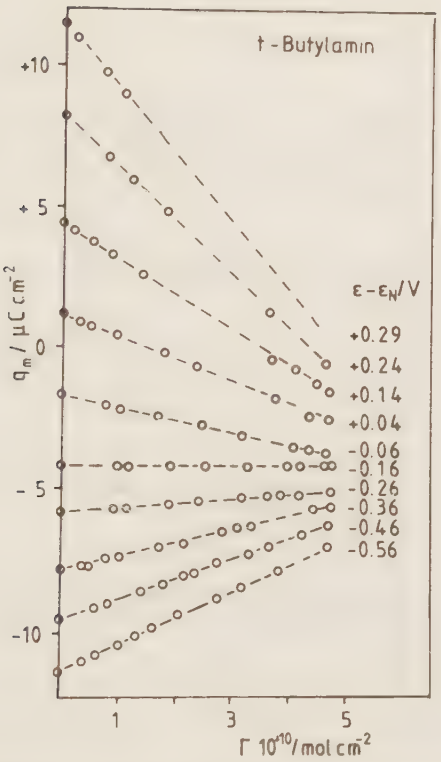


Abb. 7 Abhängigkeit der Ladung von der Oberflächenkonzentration an t-Butylamin bei angegebenen Potentialen /16/.

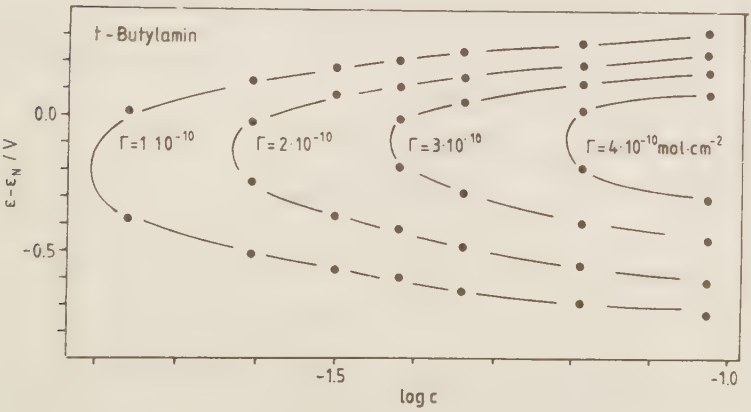


Abb. 8 Abhängigkeit des Potentials vom Logarithmus der Konzentration bei angegebenen Oberflächenkonzentrationen. Daten aus Abb. 6.

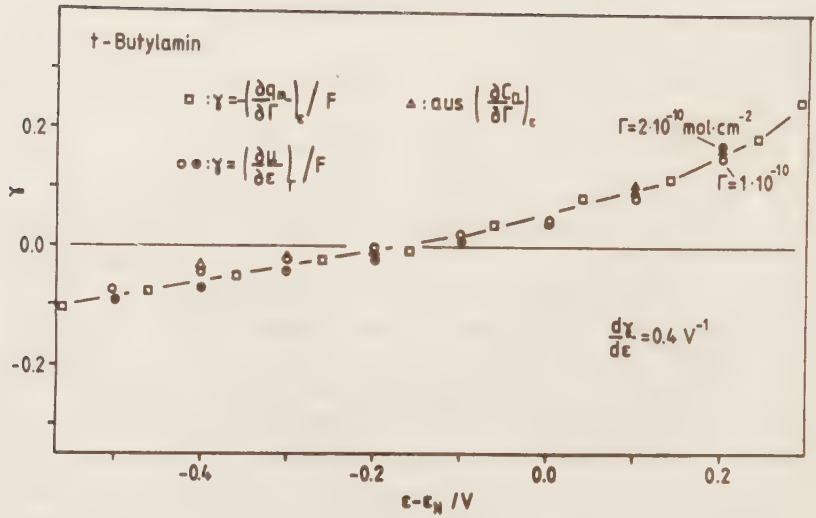


Abb. 9 Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit für t-Butylamin aus Abbn. 7, 8, 10.

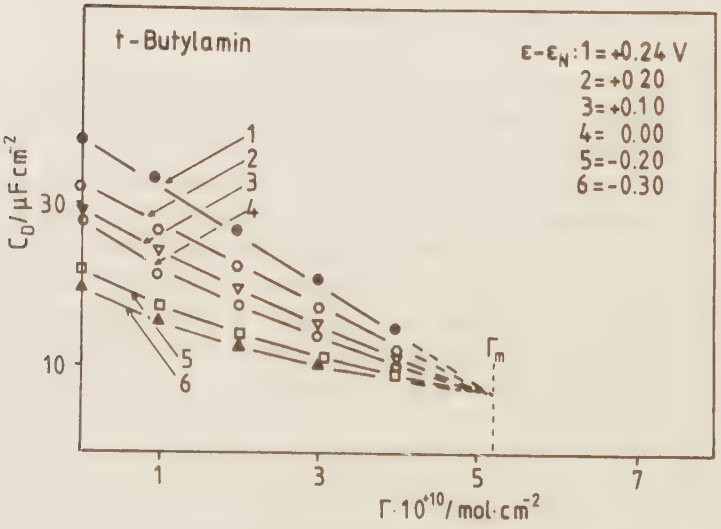


Abb. 10 Abnahme der Kapazität mit der Oberflächenkonzentration bei angegebenen Potentialen /16/.

Gl. (16) beschreibt den idealen Fall, daß die Enthalpie unabhängig vom Bedeckungsgrad ist. Meist wird jedoch das Gegenteil beobachtet, die Frumkin-Isotherme

$$RT \cdot \ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{55.5}{c} \right] = -(\Delta G_{ad} - 2a\theta) \qquad (17)$$

berücksichtigt dies durch den sogenannten Wechselwirkungsparameter a, welcher für abstoßende Wechselwirkung negativ ist und für anziehende postiv. Trägt man die linke Seite der Gl. (17) gegen θ auf, so folgen Abbn. 11a und 11b für die angegebenen Potentiale. Deutlich zeigt sich die Zunahme von $|\Delta G_{ad}|$ mit θ, also $a > 0$. Die Potentialabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie ist in Abb. 12a für drei Oberflächenkonzentrationen aufgetragen, die Variation des Parameters a ist in Abb. 12b angegeben.
Soweit die experimentellen Daten für t-Butylamin und thermodynamischen Zusammenhänge. Die Analyse weiterer organischer Verbindungen ergibt, wie man natürlich unschwer erwarten kann, unterschiedliche Elektrosorptionseigenschaften (γ_N, $d\gamma/d\varepsilon$, Γ_m, C_{min}, ΔG_{ad} usw.). Dies muß Ursache in den verschiedenen Molekülcharakteristika haben. Das nächste Kapitel ist deshalb dem Brückenschlag zwischen den makroskopischen, thermodynamischen und den mikroskopischen, molekularen Daten gewidmet.

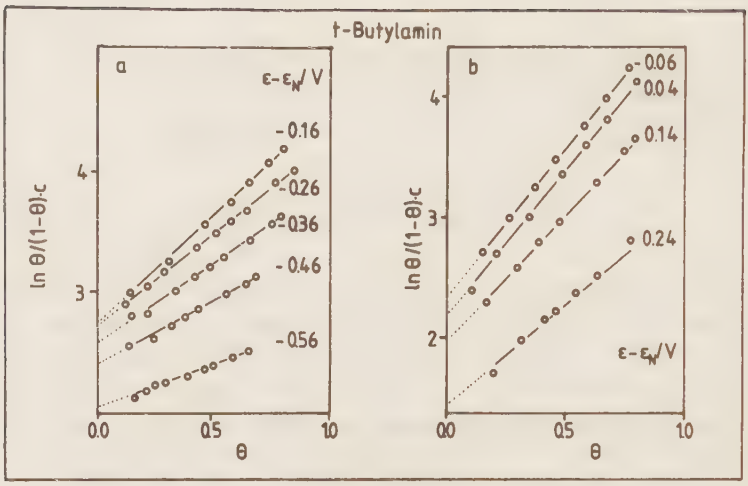


Abb. 11 Test auf die Frumkin-Isotherme bei angegebenen Potentialen (a) $\varepsilon < \varepsilon_N$, (b) $\varepsilon > \varepsilon_N$ /16/.

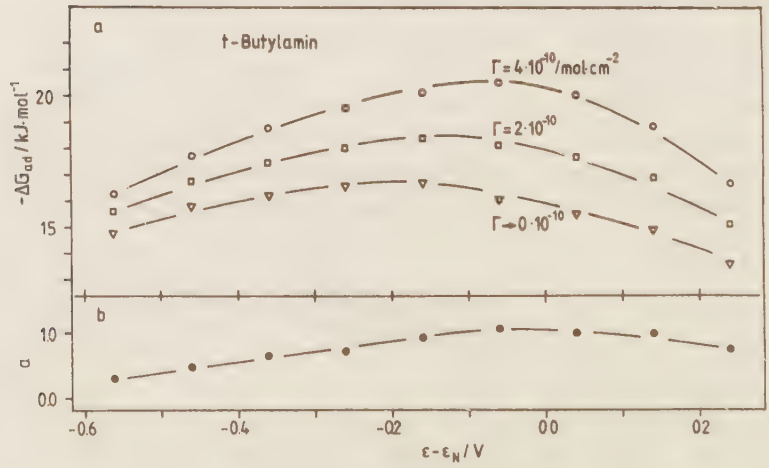


Abb. 12 (a) Potentialabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie bei angegebenen Oberflächenkonzentrationen /16/.
(b) Potentialabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters /16/.

II.2.2. MIKROSKOPISCHES MODELL

A.N.Frumkin war der Erste, der eine Gleichung angab, welche die abhängigen Parameter Ladung q_m , Potential ε , Kapazität $C_0(\Theta = 0)$, $C_1(\Theta = 1)$, Bedeckungsgrad Θ und Verschiebung des elektrokapillaren Maximums ε'_N verknüpft /18/. Die Potentiale sind wieder auf den Ladungsnullpunkt des Grundelektrolyten ε_N bezogen.

$$q_m = C_0 \varepsilon - C_0 \Theta \varepsilon + C_1 \Theta \varepsilon - C_1 \varepsilon'_N \Theta \qquad (18)$$

Da die Ableitung der Ladung nach der Oberflächenkonzentration $\Gamma = \Theta \Gamma_m$ nach Gl. (10) die Elektrosorptionswertigkeit γ ergibt, folgt:

$$-(\partial q_m / \partial \Gamma)_\varepsilon = \gamma F = \frac{1}{\Gamma_m}[(C_0 - C_1)\varepsilon + C_1 \cdot \varepsilon'_N] \qquad (19)$$

Am Potential des Ladungsnullpunktes $\gamma(\varepsilon = \varepsilon_N = 0) = \gamma_N$ ergibt sich

$$\gamma_N = \frac{C_1 \varepsilon'_N}{F \Gamma_m} \qquad (20)$$

Ein weiterer wichtiger Grenzfall der Gl. (19) ist das Potential der maximalen Adsorption $\gamma(\varepsilon = \varepsilon_m) = 0$, mit Gl. (20) folgt

$$\varepsilon_m = -\frac{\gamma_N F \Gamma_m}{C_0 - C_1} \qquad (21)$$

In den folgenden Jahrzehnten wurden verschiedene weitere Formulierungen der Oberflächenschicht vorgeschlagen, Parsons's /19/, Hansen's /20/ Modell und eine generalisierte Gleichung von Damaskin /21/. Basierend auf der Elektrosorptionswertigkeit kann man ableiten:

$$\gamma_N = \frac{\varepsilon'_N \cdot C_1^2}{F \cdot \Gamma_m \cdot C_0} \qquad \text{Parsons} \qquad (22)$$

$$\gamma_N = \frac{\varepsilon'_N \cdot (2C_1 - C_0)}{F \cdot \Gamma_m} \qquad \text{Hansen} \qquad (23)$$

$$\gamma_N = \frac{\varepsilon'_N \cdot C_1}{F \cdot \Gamma_m} \cdot \frac{(1+n(1-k))}{n} \qquad \text{Damaskin} \qquad (24)$$

B.B.Damaskin hat ausführlich die physikalische Bedeutung der verschiedenen Ansätze diskutiert /21/. Es ist leicht einsehbar, daß Frumkin's (n=1, k=1), Parsons's ($n=C_0/C_1$, k=1) und Hansen's Gleichung (n=1, $k=C_0/C_1$) Spezialfälle von Gl. (24) sind.

Ein zentrales Problem der Theorie zur Elektrosorption ist, wie bereits angedeutet, die Verknüpfung der experimentellen Parameter mit den mikroskopischen, molekularen Daten der adsorbierten Moleküle. Der Potentialabfall an der Phasengrenze fest-flüssig kann in zwei Anteile gespalten werden, einmal in den zwischen Ladung des Metalles und Gegenionen in der Helmholtzschicht und in den, welcher Ursache in adsorbierten Dipolmolekülen hat. Am Ladungsnullpunkt bleibt per definitionem nur der letzte Anteil übrig, der sogenannte Dipol-drop. Dieser kann durch die Helmholtz-Formel beschrieben werden /22/:

$$\varepsilon_{Dip} = \frac{\Gamma_i \cdot N_L \cdot m_i}{D_i \cdot D_o} \qquad (25)$$

mit m_i: Dipolmoment, D_i: DK der Schicht und D_o:DK des Vakuums. Wird Wasser (i=Wasser) durch ein organisches Molekül verdrängt (i=org.), ändert sich der Potentialabfall. Dies kann in Beziehung zur Verschiebung des elektrokapillaren Maximums gesetzt werden. Aus Gl. (20) ergibt sich mit der Kondensatorgleichung :

$$C_1 = \frac{D_{or} \cdot D_o}{l_{or}} \qquad (26)$$

$$\varepsilon'_N = \frac{\gamma_N \cdot l_{or} \cdot F \cdot \Gamma_{m,or}}{D_{or} \cdot D_o} \qquad (27)$$

Die Dicke der starren Helmholtzschicht ist dabei in erster Näherung durch die Moleküllänge l_{or} gegeben; die Solvathülle der Ionen der äußeren Helmholtzschicht wird vernachlässigt. Setzt man beide Potentiale gleich, folgt für maximale Bedeckung, (Gln. (25) und (27)) :

$$\gamma_N = \frac{m_{or}}{e \cdot l_{or}} = \kappa_S \qquad (28)$$

Gl. (28) definiert den Dipolterm κ_S .
Setzt man entsprechend die Verschiebung ε'_N, wie sie aus der generalisierten Gleichung (24) folgt, ergibt sich mit Gl. (25):

$$\gamma_N = \frac{\kappa_S}{n} + \kappa_S \ (1 - k) \qquad (29)$$

Kürzlich hat D.Schuhmann die Gln. (25) und (28) sehr ausführlich und profund diskutiert /22/. Obwohl Gl. (28) die Elektrosorptionsdaten verschiedener aliphatischer Alkohole gut beschreibt, werden Grenzen deutlich, wenn man z.B. die γ_N-Werte flach adsorbierter Aromaten und Heterocyclen nimmt, deren Dipolterm Null ist, da der Vektor des Dipolmomentes senkrecht zur Normalen der Oberfläche steht, γ_N (Pyridin)=0.05 . Ein Nachteil der Gln. (25), (28) und auch (29) besteht darin, daß der Einfluß des desorbierten Wassers ignoriert wird. Werden vom Adsorbatmolekül ν Wasserteilchen verdrängt, bedeutet dies für den Dipol-drop anstelle von Gl. (25)

$$\varepsilon_{Dip} = \frac{\Gamma_{or} \cdot N_L \cdot m_{or}}{D_{or} \cdot D_o} - \nu \frac{\Gamma_W \cdot N_L \cdot m_W}{D_W \cdot D_o} \qquad (30)$$

Damit folgt für die Elektrosorptionswertigkeit nach J.W.Schultze und K.J.Vetter /17/ :

$$\gamma_N = \kappa_S - \nu \kappa_W \qquad (31)$$

Viel ist über die Rolle der Wassermoleküle an der Phasengrenze gearbeitet worden, einen Überblick gibt /23, 24/. Folgt man den Theorien von S.Trasatti /25-27/ und J.O'M.Bockris, M.A.Habib /28/, so ist am Ladungsnullpunkt nur ein Bruchteil δ der Wassermoleküle ausgerichtet, der Dipolvektor dieser bildet zudem einen Winkel von 35° zur Oberfläche. Damit ergibt sich für die Helmholtzformel:

$$\varepsilon'_{Dip} = \varepsilon_{Dip} \cdot \sin\varphi \cdot \delta \qquad (32)$$

Bockris und Habib berechnen mit $\Gamma = 4.2 \cdot 10^{18}$ Moleküle/m^2 und D_W=6 ε_{Dip} zu -0.485 V. Mit einem aus theoretischen Berechnungen folgenden Oberflächenpotential von Wasser auf Quecksilber von ε'_{Dip} = -0.03 V ergibt sich δ = 0.109. Trasatti /27/ hingegen rechnet mit einer etwas größeren Wasserbedeckung (10^{19} Moleküle/m^2) und ε'_{Dip} = -0.07 V, was δ= 0.107 bringt. Aus beiden Betrachtungen ergeben sich also nur 11% Dipolorientierung, der Dipolterm des Wassers κ_S = -0.13 reduziert sich also auf κ_S= -0.015.
Die Analyse der Elektrosorptionsdaten der aliphatischen Moleküle (Kap. II.3.) sowie der der senkrecht adsorbierten aromatischen Moleküle (Kap. II.4.2.2.) bestätigt die Richtigkeit des reduzierten Wertes.
Weitere Nachteile der Gln. (28) und (29) sind, daß sie nur für Neutralmoleküle gelten und einen mit der Adsorption verbundenen partiellen Ladungsübergang ignorieren. Letzteres von W.Lorenz mit der Einführung des l-Faktors berücksichtigt /29/, seine Interpretation vernachlässigt dagegen die Dipolterme von Adsorbat und Wasser. Es war der Verdienst von J.W.Schultze und K.J.Vetter die Beschreibung der Elektrosorptionsreaktion (1) auf ein jeglich geladenes anorganisches und organisches Teilchen ausgedehnt zu haben und dabei sowohl Ladung der Substanz S, Dipolterme und

Ladungsübergang zu berücksichtigen /17/. Von der Theorie der chemischen Bindung kann man die Kationenadsorption mit dem Modell des Elektronengases und die Anionenadsorption mit einer üblichen kovalenten Bindung interpretieren. Ein dabei auftretender Ladungsübergang kann dabei ganzzahlig ($\lambda = -z$), null oder partiell sein. Letzteres entspricht einer polarisierten chemischen Bindung, welche durch ein elektrostatisches Modell beschrieben werden kann; die Ladung im Mittelpunkt des adsorbierten Teilchens S beträgt $z+\lambda$ /30/.

$$z_{ad} = z + \lambda \tag{33}$$

Nähert sich ein Ion der Ladung z von der äußeren Helmholtzschicht dem Metall, so kann man die Tiefe dieses Eindringens mit dem sogenannten Geometriefaktor g beschreiben /17/.

$$g = \frac{\phi_{ad} - \phi_e}{\phi_m - \phi_e} \tag{34}$$

Die Indizes m, e, ad beziehen sich auf das elektrische Potential ϕ des Metalles, des Elektrolyten (entspricht bei hoher Leitsalzkonzentration dem der äußeren Helmholtzschicht) und das an der Stelle des Adsorbates. Ändert sich infolge Ladungsübergang die Ladung zu $z+\lambda$, so ist dies in der Ladungsbilanz für die Elektrolytseite q_e zu berücksichtigen. Die Metalladung q_m verändert sich infolge eines Ladungstransfers von λ Elektronen ebenfalls:

$$q_m = -q_e \tag{35}$$

$$q_m - \lambda F\Gamma = -(q_e + g(z+\lambda)F\Gamma) \tag{36}$$

$$q_m = -g(z+\lambda)F\Gamma + \lambda F\Gamma - q_e \tag{37}$$

Leitet man nach der Oberflächenkonzentration ab und beachtet Gl. (10), so ergibt sich mit dem schon für q_e abgeleiteten Ausdruck (entspricht Gl. (31))

$$\gamma_N = g \cdot z - \lambda (1-g) + \kappa_s - \nu \kappa_w \qquad (38)$$

Die makroskopischen, thermodynamischen γ_N-Werte können somit durch Gl. (38) mit den mikroskopischen Daten, also Dipolmomenten, Platzbedarf, Ladung und Tendenz zur kovalenten Bindung interpretiert werden. Dies wird für aliphatische Moleküle im nächsten Kapitel geschehen.

II.3. DIE ELEKTROSORPTION VON ALIPHATISCHEN MOLEKÜLEN

Der Inhalt dieses Kapitels ist in /31/ veröffentlicht. Zurückkehrend zum t-Butylamin soll die Anwendbarkeit der Gl. (38) geprüft werden. Aus Abb. 9 folgt $\gamma_N = 0.06$, für den Winkel des Dipolvektors wurde jener des Methylamins benutzt (89°), wie ihn V.I.Minkin und Coautoren angeben /32/. Mit $m = 4.3\ 10^{-30}$ Cm und einer reinen Moleküllänge $l = 0.49$ nm ergibt sich für senkrechte Orientierung $\kappa_S \cos\varphi = 0.001$. Aus dem Flächenbedarf $F = 1/\Gamma_m N_L = 0.32\ nm^2$ kann $\nu = 3$ abgeschätzt werden.

$$\gamma_N = 0.06 = \kappa_S \cos\varphi - \nu\kappa_W = 0.001 - 3(-0.015) = 0.046 \qquad (39)$$

γ_N wird also hauptsächlich durch die Wasserdesorption bestimmt, die geringe Differenz zwischen dem experimentellen und theoretischen γ_N-Wert kann mit den unsicheren Voraussetzungen erklärt werden. Also zum einen, daß die Dicke der Doppelschicht durch die Moleküllänge gegeben ist und zum anderen, daß das Molekül vollständig senkrecht adsorbiert ist und nicht mit einem gewissen Winkel zur Oberfläche geneigt.

Durch Analyse der Eletrosorptionsdaten von fast 40 aliphatischen Substanzen war es möglich für die meisten eine Orientierung festzulegen. Bei einigen Verbindungen mit "relativ" komplexer Struktur (z.B. Ethylpropionat /33/) wäre dies bei Unkenntnis des Dipolvektors im Raum allerdings höchst spekulativ, so daß darauf verzichtet wurde. Im folgenden sollen allerdings nur einige, wichtige Ergebnisse beschrieben werden, da Teile bereits Gegenstand einer Dissertation waren /34/ und der veröffentlichte Review-Artikel im Anhang beigefügt ist. Es ergaben sich die folgenden wichtigen Fakten:

1. Die γ_N-Werte der positiven Ionen sind deutlich größer als die der neutralen Verbindungen, $0.09 < \gamma_N < 0.26$, was den dominierenden Einfluß des Terms gz in Gl. (38) anzeigt.
2. Im Vergleich zu den anorganischen Ionen ist γ_N für die

organischen Moleküle wesentlich kleiner, $0 < |\gamma_N| < 0.1$. Der Geometriefaktor g kann zu 0.2 abgeschätzt werden.
3. Die Potentialabhängigkeit $d\gamma/d\varepsilon$ ist positiv und im allgemeinen 0.3 bis 0.4 V^{-1}.
4. Die maximale Oberflächenkonzentration beträgt etwa $6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2, woraus eine beanspruchte Fläche von 0.27 nm^2 und ein ν von 2 folgt. Γ_m der bifuntionellen Moleküle ist kleiner.
5. Thioharnstoff nimmt eine Sonderstellung ein, da nur er ein negatives $d\gamma/d\varepsilon = -0.1\ V^{-1}$ zeigt. Aus dem Vergleich mit des Harnstoffes mit nahezu gleichem Dipolmoment folgt ein Ladungsübergang von $\lambda = 0.2$.
6. Außer bei den Schwefelverbindungen scheint der Ladungsübergang am Ladungsnullpunkt weder beim Allyl- noch beim Propargylalkohol eine Rolle zu spielen. Dies gilt auch für die π-Elektronen der CN-Gruppe der Nitrilverbindungen. Wie in Kap. II.4.2.1. gezeigt wird, wird λ erst bei Verbindungen dominierend, deren Ionisierungsenergie $I < 9$ eV beträgt. I(Allylalkohol) = 9.7 eV, I(Propargylalkohol) = 10.4 eV, I(R-CN) = 12 eV /35/.
Um Gl. (38) zu prüfen, wurde γ_N für einige Moleküle gegen $\kappa_S \cos\varphi$ aufgetragen. Die Vektorwinkel entstammen wieder /32/. Der Winkel $\varphi = 60°$ für die Alkohole ist ein gemittelter Wert aus 57° /36/ und 62° /22/. Abb. 13 zeigt, daß die meisten Substanzen um die Gerade $\gamma_N = \kappa_S \cos\varphi + 0.03$ streuen, beachtliche negative Abweichungen werden für die schwefelhaltigen Verbindungen beobachtet, also $\lambda > 0$. Die Steigung der Geraden beträgt 0.7. Die Abweichung von der gestrichelten Geraden der Steigung 1 kann wieder mit den beim t-Amin diskutierten unsicheren Voraussetzungen erklärt werden.
Einige Moleküle zeigen trotz ausgeprägtem Dipolmoment (z.B. Dimethylformamid $m = 12.65 \cdot 10^{-30}$ Cm, $\gamma_N = 0.05$) recht kleine, von κ_S unabhängige γ_N-Werte. Wie Abb. 14 zeigt, gilt dies vor allem für die bifunktionellen Verbindungen, die Werte für $C_{min} = 11\text{-}12\ \mu F/cm^2$ und $\Gamma_m = 4\text{-}5\ 10^{-10}\ mol/cm^2$ stützen die Annahme, daß die Verbindungen flach angeordnet sind; der Dipolterm ist

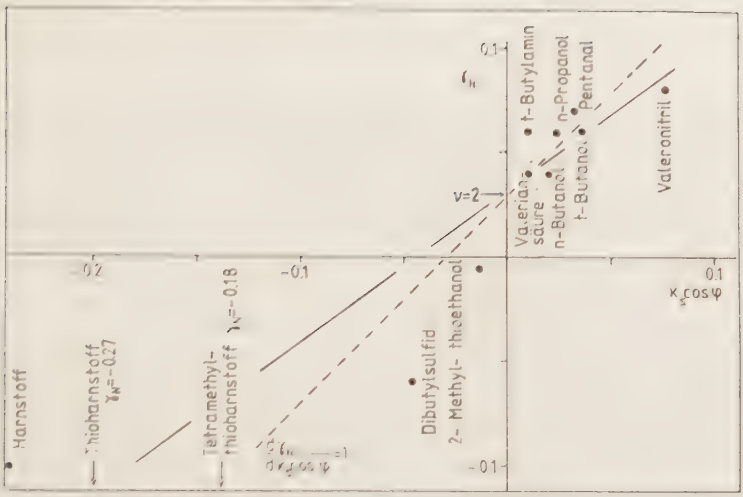


Abb. 13 Abhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit vom Dipolterm,nach /31/ mit Ergänzungen. Substanzen mit Ladungsübergang sind durch Pfeile gekennzeichnet. Valeronitril /37,38/; Pentanal /37/; t-Butanol /39-41/; n-Propanol /29,42-44/; n-Butanol /37,43-46/; Valeriansäure /37,46/; t-Butylamin /16/; 2-Methyl-thioethanol /47/; Dibutylsulfid /37/; Tetrametyl-thioharnstoff /48/; Thioharnstoff /49-53/; Harnstoff /54,55/.

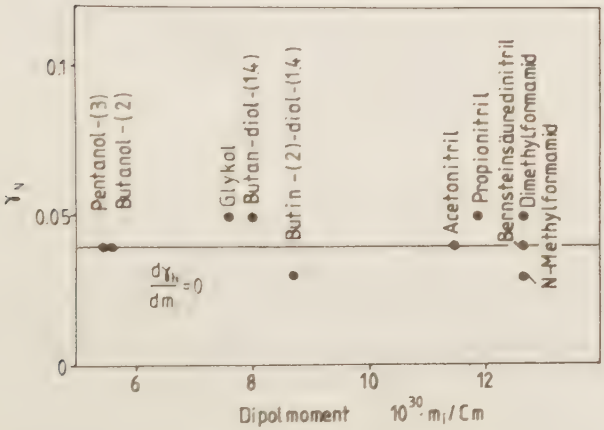


Abb. 14 Unabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit vom Dipolmoment für flach adsorbierte Substanzen /31/. Pentanol-(3) /56/; Butanol-(2) /57/; Glykol /58/; Butan-diol-(1.4) /59/; Acetonitril /60/; Propionitril /61/; Bernsteinsäuredinitril /62/; Dimethylformamid /63/; N-Methylformamid /63,64/.

null, γ_N wird nur durch den Wasserdesorptionsanteil νx_W bestimmt. Die in Gln. (16) und (17) eingeführte freie Adsorptionsenthalpie ergibt sich für die Verdrängungsreaktion (1) als Differenz der elektrochemischen Potentiale der rechten und linken Seite, mit $\lambda = 0$ folgt:

$$\Delta G_{ad} = (\mu^{\circ}_{S,ad} - \mu^{\circ}_{S,Lsg}) - \nu(\mu^{\circ}_{W,ad} - \mu^{\circ}_{W,Lsg}) \qquad (40)$$

Mit $\mu^{\circ}_{S,ad}$ und $\mu^{\circ}_{W,ad}$ den elektrochemischen Potentialen der Substanz S und des Wassers im adsorbierten Zustand; $\mu^{\circ}_{S,Lsg}$ und $\mu^{\circ}_{W,Lsg}$ den elektrochemischen Potentialen des Adsorbates und des Wassers in Lösung.
In einer 1961 erschienenen, nahezu klassischen Arbeit zur Elektrosorption setzten E.Blomgren, J.O'M.Bockris und C.Jesch die Adsorptionsenthalpien am Ladungsnullpunkt in Beziehung zu den freien Lösungsenthalpien ΔG_{Lsg}/37/

$$\Delta G_{Lsg} = \mu^{\circ}_{S,Lsg} - \mu^{\circ}_{S,pur} \qquad (41)$$

mit $\mu^{\circ}_{S,pur}$ dem elektochemischen Potential der reinen flüssigen oder festen Substanz. Für die gesättigte Lösung der Aktivität a_S (mol/l) folgt:

$$\mu^{\circ}_{S,pur} = \mu^{\circ}_{S,Lsg} + RT \ln \frac{a_S}{55,5} \qquad (42)$$

$$\Delta G_{Lsg} = -RT \ln \frac{a_S}{55,5} \qquad (43)$$

Die Auftragung der Adsorptionsenthalpie gegen die Lösungsenthalpie aus /37/, welche nur Butylderivate berücksichtigte, wurde in Abb. 15 unter Berücksichtigung weiterer Verbindungen wiederholt. Die Adsorptionsenthalpien wurden im allgemeinen bei $\theta = 0.5$ berechnet. Es ergibt sich eine recht gute Korrelation mit der Aussage, daß je schlechter eine Verbindung löslich ist, umso stärker wird sie adsorbiert. Der Ordinatenabschnitt $-\Delta G_{ad}$ für $\Delta G_{Lsg} = 0$ wurde als ΔG_{ad} des aliphatischen Restes interpretiert, die funktionellen Gruppen bestimmen die unterschiedlichen Löslichkeiten und

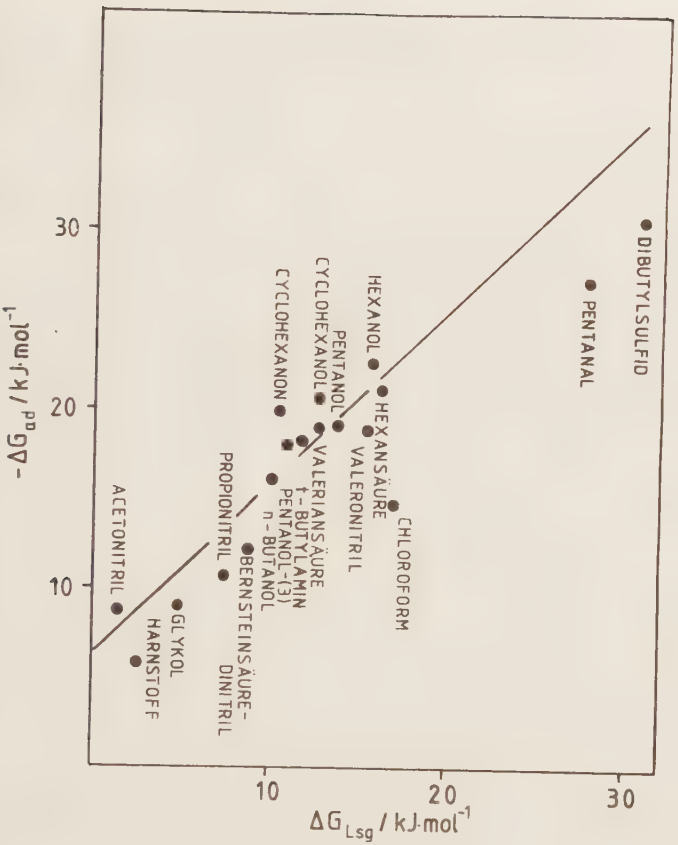


Abb. 15 Korrelation der freien Adsorptionsenthalpie mit der freien Lösungsenthalpie. Acetonitril /60,65/; Harnstoff /54,66/; Glykol /58,66/; Propionitril /61,65/; Bernsteinsäuredinitril /62,66/; Butanol /44,66/; Pentanol-(3) /56,66/; Cyclohexanon /57,67/; Cyclohexanol /56,66/; t-Butylamin /16,16/; Valeriansäure /37,37/; Pentanol /44,66/; Valeronitril /37,37/; Hexanol /44,66/; Hexansäure /68,69/; Chloroform /56,67/; Pentanal /37,37/; Dibutylsulfid /37,37/.

somit die Adsorptionsenthalpien. Tatsächlich liegen die Werte für die einfache aliphatische Kette bis auf Aldehyd und Sulfid recht gut auf der eingezeichneten Geraden mit der Steigung 1 und dem Ordinatenabschnitt von -6 kJ/mol.
In einer Arbeit, welche die Adsorptionsenthalpien einiger Carboxylsäuren und Thiole auf Kupfer mit deren Lösungsenthalpien korreliert /69/, wurden die Ordinatenabschnitte ΔG_{ad}(Säure) = -6.7 kJ/mol und ΔG_{ad} (Thiol) = -20.6 kJ/mol gefunden. Im Kap. II.4.2.4. wird eine Abb. 15 entsprechende für Aromaten gezeigt, die auftretenden Abweichungen von der Linearität werden durch eine infolge Ladungsübergang verstärkte Adsorptionsbindung gedeutet.

II.4. DIE ELEKTROSORPTION VON AROMATISCHEN UND HETEROCYCLISCHEN MOLEKÜLEN

II.4.1. DIE ELEKTROSORPTION VON PHENOL

Der Inhalt dieses Kapitels wurde in /70/ veröffentlicht. Die Elektrosorptionswertigkeit von Phenol auf Quecksilber wurde bereits von J.W.Schultze und K.J.Vetter /5/ auf Grundlage der Daten von R.S.Hansen et al. /20/ diskutiert. Weitere Untersuchungen von E.Blomgren, J.O'M.Bockris und C.Jesch /37/ sowie kürzlich von S.Sarangapani und V.K.Venkatesan /71/ erlauben allerdings eine detailliertere Analyse. Die Messungen wurden in $NaClO_4$ /71/, $HClO_4$ /20/ und HCl /37/ durchgeführt. Da die Elektrosorptionsdaten für die verschiedenen Lösungen übereinstimmen, wird in allen Fällen das neutrale Phenol adsorbiert. Darüberhinaus kann aus /37/ (dort die Abb. 10) geschlossen werden, daß Cosorption von Cl^- und H^+ vernachlässigbar ist. Analog Abb. 7 zeigt Abb. 16 die Abhängigkeit der Ladung q_m von Γ. Ein bedeutsamer Unterschied zum tertiären Amin ist allerdings ein Knick der q_m/Γ-Geraden bei etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2. Für $\Gamma > 3\ 10^{-10}$ mol/cm^2 ähnelt der Verlauf der Geraden jenen von Abb. 7, also $\gamma > 0$ für positive und $\gamma < 0$ für negative Potentiale. Da die Fläche für flach adsorbiertes Phenol nach Molekülmodellen etwa 0.48 nm^2 beträgt, also $\Gamma_m'' \approx 3.5\ 10^{-10}$mol/cm^2, wird in Übereinstimmung mit /71/ flache Orientierung bei geringer Oberflächenkonzentration und senkrechte Ausrichtung für $\Gamma > 3\ 10^{-10}$ mol/cm^2 angenommen. Die Knickpunkte der Abb. 16 liegen bei etwa $0.8 \cdot \Gamma_m''$, weitere Adsorption der senkrecht orientierten Moleküle ist ohne Reorientierung der flachen möglich. Die im Unterschied zum Amin, also von der Oberflächenkonzentration abhängigen γ-Werte des Phenols zeigt Abb. 17. Die parallel verlaufenden Linien zeigen einen stufenartigen Anstieg bei $\Gamma > 3\ 10^{-10}$ mol/cm^2 zu den γ-Werten der senkrechten Orientierung. Analog zu den aliphatischen Verbindungen sollen die γ_N-Werte für flache (γ_N'') und

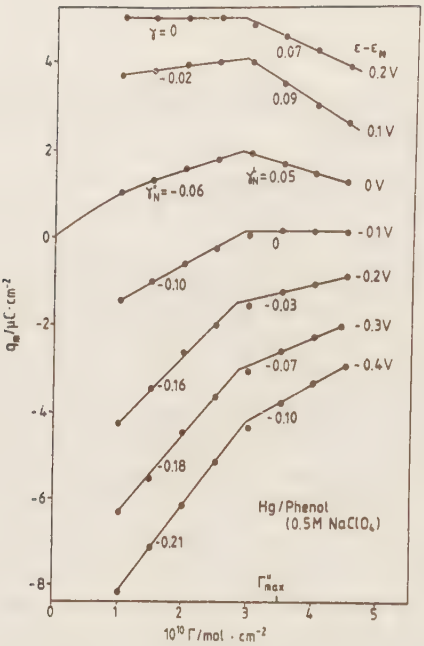


Abb. 16 Abhängigkeit der Ladung von der Oberflächenkonzentration an Phenol bei angegebenen Potentialen, /70/ nach Daten von /71/.

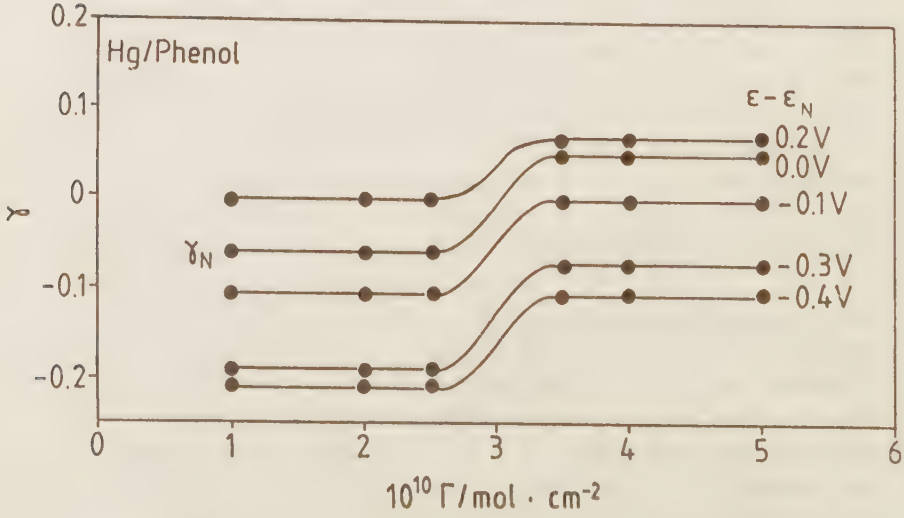
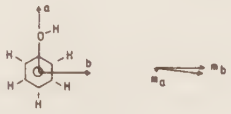


Abb. 17 Abhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit von der Oberflächenkonzentration an Phenol bei angegebenen Potentialen, /70/ nach Daten von /71/.

aufrechte ($\gamma_N^{\perp}$) Ausrichtung interpretiert werden.
Basierend auf dem Stark-Effekt wurde die Lage des Dipoles im Raum von N.W.Larsen /72/ mit Hilfe der IR-Spektroskopie wie folgt angegeben:



Mit $m_b = 4.05\ 10^{-30}$ und $m_a = -0.443\ 10^{-30}$ Cm.
Daraus ergibt sich für flach adsorbiertes Phenol der Dipolterm zu null und für senkrecht zu $\kappa_S^{\perp} \cdot \cos\varphi = 0.003$.
Mit $\nu'' = 4.7$, beziehungsweise $\nu^{\perp} = 2$ folgt:

$$\gamma_N'' = -\chi''(1 - g) - \nu''\kappa_w \tag{44}$$

$$\gamma_N'' = -0.06 \qquad \nu''\kappa_w = -0.07 \qquad \chi''(1-g) = 0.13 \qquad \chi'' = 0.16 \tag{45}$$

$$\gamma_N^{\perp} = \kappa_S^{\perp} \cdot \cos\varphi - \nu^{\perp}\kappa_w \tag{46}$$

$$\gamma_N^{\perp} = 0.05 \qquad \nu^{\perp}\kappa_w = -0.03 \qquad \kappa_S^{\perp} = 0.04 \cdot \cos\varphi = 0.003 \qquad \chi^{\perp} \simeq 0 \tag{47}$$

Der unbekannte Geometriefaktor g wurde nach den Ergebnissen mit den aliphatischen Ionen zu etwa 0.2 angenommen. Das erwartete Ergebnis, daß der Ladungsübergang bei senkrechter Orientierung null wird, wird durch Gln. (46) und (47) in etwa bestätigt. Analog Abb. 10 ist in Abb. 18 die Änderung der Doppelschichtkapazität mit der Oberflächenkonzentration angegeben. Überaschenderweise nimmt C_D konstant mit Γ ab, die Steigung beträgt wie beim t-Butylamin $dC_D/d\Gamma = -4\ 10^4$ F/mol . Eine Erklärung folgt aus dem Drei-Kondensatoren--Modell:

$$C = C_w\left(1 - \frac{\Gamma''}{\Gamma_m''} - \frac{\Gamma^{\perp}}{\Gamma_m^{\perp}}\right) + C_{Ph}'' \cdot \frac{\Gamma''}{\Gamma_m''} + C_{Ph}^{\perp}\frac{\Gamma^{\perp}}{\Gamma_m^{\perp}} \tag{48}$$

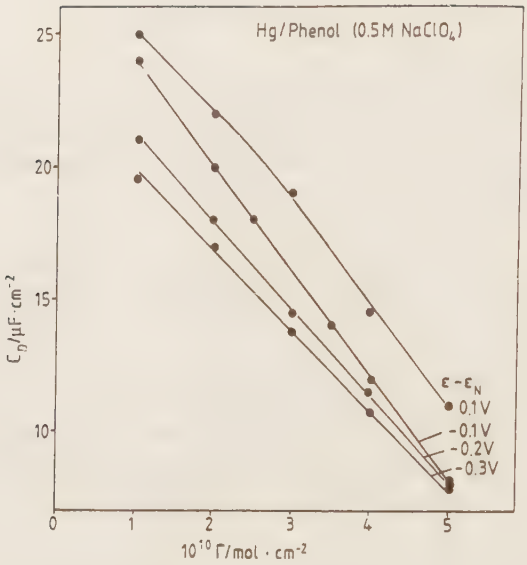


Abb. 18 Abnahme der Kapazität mit der Oberflächenkonzentration an Phenol bei angegebenen Potentialen, /70/ nach Daten von /71/.

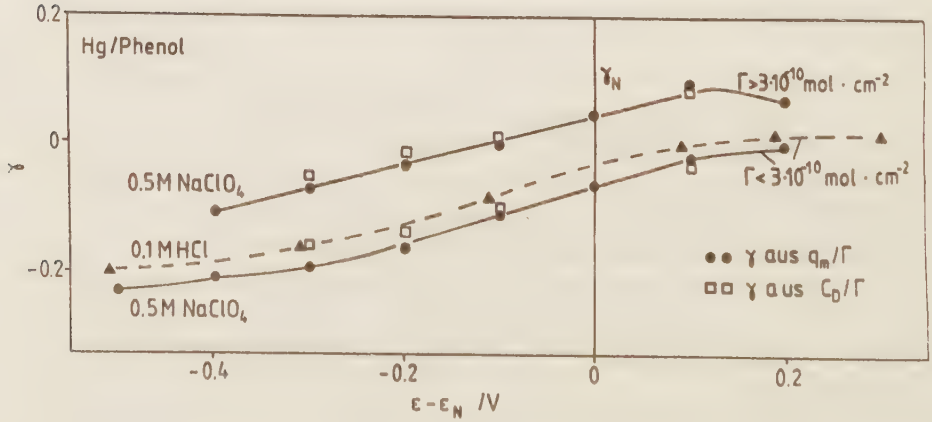


Abb. 19 Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit von Phenol /70/. Bestimmungsart und Leitelektrolyt wie angegeben, Grundelektrolyt HCl, Daten von /37/; $NaClO_4$, Daten von /71/.

Nimmt man ausschließlich flache Orientierung für $\Gamma \ll \Gamma_m''$ und nur senkrechte für $\Gamma \gg \Gamma_m''$an, ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma}\right)_\varepsilon'' = \frac{C_{Ph}'' - C_W}{\Gamma_m''} \qquad \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma}\right)_\varepsilon^\perp = \frac{C_{Ph}^\perp - C_W}{\Gamma_m^\perp} \tag{49}$$

Da $C_{Ph}'' = 12\text{-}16\ \mu F/cm^2$ und $C_{Ph}^\perp = 7 \mu F/cm^2$ wird ein größeres $(C_{Ph}^\perp - C_W)$ durch ein größeres $\Gamma_m^\perp$ kompensiert, so daß für beide Orientierungen ein ähnliches $dC_D/d\Gamma$ folgt. Die Abnahme hat Ursache in der Aufweitung der Doppelschicht. Die Potentialabhängigkeit von γ für beide Orientierungen zeigt Abb. 19, die Werte für die Potentialabhängigkeit, wie sie aus Abb. 18 folgen, sind mit eingezeichnet. Die positiven Steigungen zeigen, daß der kapazitive Term, der der Zunahme der Dicke der Doppelschicht entspricht, dominiert. Erst bei Potentialen > 0.1 V scheint die Steigung für flache Orientierung abzunehmen. Die Potentialabhängigkeit der senkrechten Anordnung entspricht der des n-Butanols /37/, welches die gleiche Moleküllänge besitzt. Die Gleichheit der Potentiale der maximalen Adsorption $\varepsilon_m = -0.1$ V unterstützt noch einmal die These, daß bei hohen Oberflächenkonzentrationen Phenol senkrecht adsorbiert wird. Tabelle 1 summiert alle wichtigen thermodynamischen und molekularen Daten. Mit Gl. (16) wurden für Abb. 20 Werte für die Adsorptionsenthalpie berechnet. Entsprechend Gl. (11) korreliert die positive Steigung der Enthalpie für flache Orientierung mit den immer negativen γ''-Werten. Senkrecht adsorbiertes Phenol hingegen zeigt den schon beim Amin in Abb. 12 beobachteten glockenartigen Verlauf mit dem daraus resultierenden Wechsel im Vorzeichen von $\gamma^\perp$, da das Maximum der Kurve bei $\varepsilon_m^\perp = -0.1$ V überschritten wird. $\Delta G_{ad}^\perp$ (max) = -18.5 kJ/mol stimmt in etwa mit dem entsprechenden Wert für n-Butanol von ΔG_{ad} (max) = -16 kJ/mol überein, bei etwa gleich großer Lösungsenthalpie von 10 kJ/mol. Deutlich wird der Wert für die senkrechte Anordnung von der der flachen um etwa 7 kJ/mol übertroffen. Diese Differenz zusammen

mit dem größeren Wasserdesorptionsanteil reflektiert den Anteil der π-Bindung bei flacher Anordnung.

$$\Delta G^{*}_{ad} = \Delta G^{\perp}_{ad} - \Delta\nu \cdot \Delta G_W + \Delta G_\pi \qquad (50)$$

Nimmt man nach J.O'M.Bockris ΔG_W= -21 kJ/mol /37/, ergibt sich eine geringe chemische Bindung der Energie: ΔG_π = -60 kJ/mol, ein in der Größenordnung vernünftiges Ergebnis, da die Energien kovalenter Bindungen einige hundert kJ/mol betragen und λ'' nur 0.16 beträgt.

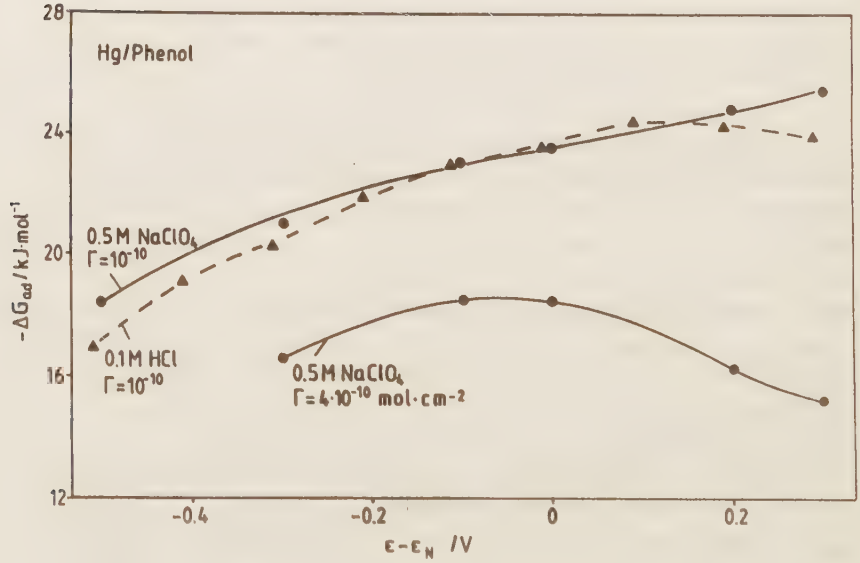


Abb. 20 Potentialabhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpie für Phenol bei angegebenen Oberflächenkonzentrationen und Leitelektrolyten /70/. Grundelektrolyt HCl, Daten von /37/; $NaClO_4$, Daten von /71

Tabelle 1

Elektrochemische und molekulare Daten für Phenol, adsorbiert auf Quecksilber

	flach	senkrecht	Ref.
γ_N	-0.06	0.05	
$d\gamma/d\varepsilon$	0.48	0.40	
$\Gamma_m \cdot 10^{10}$, mol/cm^2	3.5	5.9	
C_{min}, μF/cm^2	12(geschätzt)	7.0	
$m_S \cdot 10^{30}$, Cm	4.83		/73/
κ_S	0	$0.04 \cdot \cos\varphi$	
Dicke Benzolring, nm	0.21		
ΔG_{ad}(max), kJ/mol	-26	-18.5	
λ	0.16	0.0	
A, nm^2	0.48	0.13-0.24	
ε_{ox}	1.04 (CH_3CN/Pt vs Ag/$AgNO_3$)		/11/
ε_{red}	-2.1 (Pyridin/Hg vs SCE)		/74/
Ionisierungspotential, eV	8.6±0.1		/35, 73/
Lösungsenthalpie, kJ/mol	10		/73/
Lösungswärme, kJ/mol	13.02		/75/
Solvatationswärme, eV	-0.6		/73/

II.4.2. DIE ELEKTROSORPTIONSWERTIGKEIT AM LADUNGSNULLPUNKT

II.4.2.1. FLACHE ORIENTIERUNG

Teile des Inhaltes dieses Kapitels wurde in /70, 76/ veröffentlicht.

Die für t-Butylamin und Phenol dargestellte Analyse wurde auf die, in der Literatur beschriebenen aromatischen und heterocyclischen Verbindungen ausgedehnt. Um die Anordnung des Moleküls an der Phasengrenze festzulegen, wurden die folgenden Parameter als Indikatoren benutzt:

C_{min} und Γ_m - aus den Erfahrungen mit den aliphatischen Verbindungen und Phenol wird $C^{\perp}_{min} \approx 5\text{-}6\ \mu F/cm^2$, $C''_{min} \approx 10\text{-}15\ \mu F/cm^2$ und $\Gamma''_m \approx 2\text{-}3\cdot10^{-10}$ bzw. $\Gamma^{\perp}_m \approx 5\text{-}6\cdot10^{-10}\ mol/cm^2$ erwartet

$d\varepsilon'_N/d\Gamma$ - Üblicherweise ist die Verschiebung des Ladungsnullpunktes positiv. Eine Verschiebung zur negativen Seite wird einerseits durch Substitution der Wasserdipole durch Moleküle mit größerem, aber gleichgerichtetem Dipolmoment hervorgerufen. Andererseits ist dies eine Spezialität der Aromaten.

Ein weiteres Indiz ist die Abhängigkeit von γ sowohl vom Potential als auch von der Oberflächenkonzentration. Tabelle 2 summiert all diese Parameter zusammen mit den berechneten λ''-Werten, dem ersten Ionisierungspotential des π-Elektrons I und den, aus Molekülmodellen bestimmten Flächen. C_{min} und Γ_m stellen die ersten beiden Spalten, da einige Werte auf flache Orientierung (Acetanilid, Zimtaldehyd, Phloroglucin) deuten, während andere Verbindungen das Verhalten von Phenol zeigen, also Reorientierung zu senkrechter Anordnung (Benzoesäure, Pyridin, Chinolin). Die den Lösungsenthalpien zugrunde liegenden Löslichkeiten entstammen Beilstein's Handbuch der organischen Chemie /67/. Im Gegensatz zu den γ_N-Werten der flach adsorbierten Aliphaten ($\gamma_N = 0.04\pm0.01$; Abb. 14)

Tabelle 2

Elektrosorptions-und Moleküldaten

für flache Orientierung

	$\Gamma_m 10^{10}$ [$\frac{mol}{cm^2}$]	C_{min} [$\frac{\mu F}{cm^2}$]	γ''_N	$\partial\gamma'/\partial\varepsilon$ [V^{-1}]	λ''	$\partial\varepsilon'_N/\partial\Gamma$ [$\frac{Vcm^2}{mol}$]	I [eV]	Fläche [nm^2]	ε''_m [V]	$-\Delta G^0_{ad}$ [$\frac{kJ}{mol}$]	ΔG_{Lsg} [$\frac{kJ}{mol}$]	Zitat
Benzol	5.0/5.4	6.0/5.0	0.01	0.45	0.06	-	9.24/a	0.42	0.03	24	19.7	29,80 81
Toluol	4.4	5.7	-0.03	0.35	0.12	-	8.82/a	0.50	0.10	-	23.4	80-82
Phenol	5.9	7.0	-0.06	0.45	0.16	-0.036	8.52/a	0.48	0.14	25	10.0	20,37, 71,83
Anilin	-	8.2	-0.10	0.35	0.19	-	7.68/a	0.51	0.27	-	12.3	82 84-86
Benzoe-säure	4.5	5.9/6.3	0.00	0.50	0.09	-0.020	9.73/b	0.56	0.02	29 $\Gamma=2.2$	18.8	87,88
Benzonitril	3.7	-	0.03	0.45	0.05	-	9.62/a	0.48	-0.06	25 $\Gamma\simeq1$	19.7	37
Acetanilid	3.3	13.0	-0.04	0.45	0.18	-	8.39/b	0.66	0.10	-	17.7	89
Zimt-aldehyd	3.5	10.5	0.00	0.90	0.14	0.00	~8.4/a	0.71	0.00	34	21.1	90
Brenz-catechin	5.2	-	-0.13	0.33	0.28	-0.044	8.02/c	0.54	0.40	24 $\Gamma=1$	6.5	71
Hydro-chinon	2.8	-	-0.20	0.33	0.34	-	7.96/c	0.52	-	-	11.1	91
Phloro-glucin	2.0	10.8	-0.18	0.30	0.35	-0.075	7.90/d	0.65	-	34	14.4	71,92
Pentafluor-phenol	4.8	10.0	0.00	0.50	0.08	-	~9.1/a	0.53	-0.05	245 $\Gamma=1$	-	93
Phenylthio-harnstoff	3.8	14.0	-0.10	-0.25	0.21	-	-	0.43	-	30.5	20.0	94
Salicyl-säure	3.4	11.5	-0.05	0.45	0.12	-0.060	-	0.57	0.11	31	20.2	95,96
Pyridin	5.9	5.0	0.06	0.50	0.00	0.006	9.30/a	0.40	-0.12	14	7.2	86 97-100
α-Picolin	6.1	-	0.07	0.60	0.02	0.009	9.30/a 9.02/b	0.48	-0.11	20.5	9.0	98
2.4-Lutidin	5.4	-	0.06	0.50	0.04	0.007	8.85/b	0.57	-0.11	-	7.8	98
2.4.6-Collidin	5.7	-	0.07	0.55	0.04	0.013	-		-0.13	26	13.2	98
Chinolin	5.8	4.5	0.03	0.51	0.08	-0.004	8.62/a	0.61	-0.08	33 $\Gamma=2.4$	17.3	101-103
Isochinolin	6.4	5.8	0.02	0.50	0.09	-0.006	8.54/a	0.61	-0.06	35 $\Gamma=2.3$	17.8	101,104
2-Methyl-chinolin	6.1	-	-	-	-	0.010	-	0.70	-	-	-	103
4-Methyl-chinolin	6.6	-	0.02	0.30	0.11	0.003	-	0.70	-0.09	-	-	103
3-Methyl-isochinolin	7.2	-	-	-	0.11	-0.006	-	0.70	-	-	-	105
Imidazol	3.2	-	-0.03	0.35	0.10	-0.017	9.50/a	0.32	0.12	17	2.0	106
						$\times 10^{10}$	a/35/ b/77/ c/78/ d/79/			$\Gamma \cdot 10^{10}$ [kJ mol] wenn nicht angegeben: $\Gamma \to 0$ ΔG_{ad} nach Gl.(16)		

alle Potentiale bezogen auf ε_N des Grundelektrolyten

variieren die Elektrosorptionswertigkeiten für die Aromaten stark, $0.07 \geq \gamma_N \geq -0.2$. Die Potentialabhängigkeit um ε_N ist positiv ($0.45 \pm 0.15\ V^{-1}$), ist allerdings eine Funktion von γ'' selbst, je negativer, desto geringer die Steigung. Nach Gl. (13) bedeutet dies, daß die Abnahme von C_D mit Γ kleiner wird. In Kap. II.4.4.1. wird dies erneut aufgegriffen.

SPEZIELLE HINWEISE

Nur Phenyl-thioharnstoff ergibt eine negative Steigung ($-0.25\ V^{-1}$). Interessanterweise dreht sich das Molekül in der Phasengrenze in Abhängigkeit vom Potential. Infolgedessen variiert die maximal erreichte Oberflächenkonzentration ebenfalls mit dem Potential. Tabelle 2 gibt den Wert am Ladungsnullpunkt, aus dem auch die beanspruchte Molekülfläche bestimmt wurde. In der Diskussion der Reorientierungsprozesse (Kap. II.4.4.1.) soll noch einmal auf das Verhalten des Phenylthioharnstoffes eingegangen werden.
Der Grund für die bemerkenswerte Steigung des Zimtaldehydes ($0.9\ V^{-1}$) ist nicht klar, allerdings geben M.Rueda und Mitarbeiter γ nur in einem sehr schmalen Potentialfenster $-0.1 < (\varepsilon - \varepsilon_N) < +0.1$ an. Das Ionisierungspotential wurde aus ähnlichen Verbindungen, wie Styrol, abgeschätzt.
Die Annahme, daß $\kappa_S'' \cos\varphi = 0$ (Gl. (44)) trifft auf flach adsorbiertes Anilin nicht zu, da der Vektor des Dipolmomentes nicht in der Molekülebene liegt /107/

Mit $m_e = 3.63 \cdot 10^{-30}$ Cm ergibt sich für eine wahrscheinlichere Orientierung mit den H-Atomen zum Elektrolyten
$\kappa_S'' \cos\varphi = -0.03$ und für das umgeklappte Anilin
$\kappa_S'' \cos\varphi = +0.03$. Die Bestimmung der Elektrosorptionswertigkeit wird dadurch erschwert, daß B.B.Damaskin /84/ in den

Isothermen nur Γ -Werte für positive Potentiale angibt, während B.Conway et al. /86/ nur Bedeckungen für vier Potentiale überliefert. Darüberhinaus war es unmöglich Werte für kleine Bedeckungen zu gewinnen, da die Isothermen der verschiedenen Potentiale zusammenlaufen. Allerdings ändert Anilin seine Orientierung von senkrecht nach flach mit positiv werdendem Potential (Γ = konst.), was bereits Damaskin aufgrund der Umorientierungspeaks in der Kapazität bei anodischen Potentialen postulierte. Da sich dieser Orientierungswechsel deutlich in der Potentialabhängigkeit von γ'' zu erkennen gibt, war eine Interpolation von γ''/ε auf den Ladungsnullpunkt möglich.Aus dem γ_N'' wurde λ'' unter Berücksichtigung von $\kappa_S''\cos\varphi$ = -0.03 berechnet. Das Potentialverhalten des Anilins soll ebenfalls später noch einmal diskutiert werden.

Acetanilid ist eine weitere bemerkenswerte Substanz der Tabelle, da die Messung seiner Adsorption in Lösungen von NaH_2PO_4 durchgeführt wurde. Das anorganische Anion wird dabei bei positiven Ladungen spezifisch adsorbiert /108/. Um derartige gemischte Systeme interpretieren zu können, führten J.W.Schultze und K.J.Vetter den sogenannten Kopplungsfaktor φ ein /109/. Mit $\gamma(H_2PO_4^-)$ wurde φ = -1 berechnet ($\varepsilon - \varepsilon_N$ = 0.2 V), was eine Verdrängung des Anions durch den aromatischen Ring bedeutet.In Kap. II.4.2.3. wird der Kopplungsfaktor genauer beschrieben, da er für die ionogenen Systeme von größerer Bedeutung ist.

INTERPRETATION DER ELEKTROSORPTIONSWERTIGKEIT γ_N''

Im folgenden soll nun die Besonderheit der Aromaten, der Ladungsübergang, quantifiziert werden. Zeigt ein Molekül keinen Übergang, sollte γ_N'' nur eine Funktion der desorbierten Wassermoleküle sein, die Anzahl ν ist eine Funktion des Platzbedarfes. In Abb. 21 ist deshalb γ_N'' als Funktion der Molekülfläche aufgetragen, die Gerade stellt den Wasserdesorptionsanteil dar. Das überaus Wichtige der Abb. 21

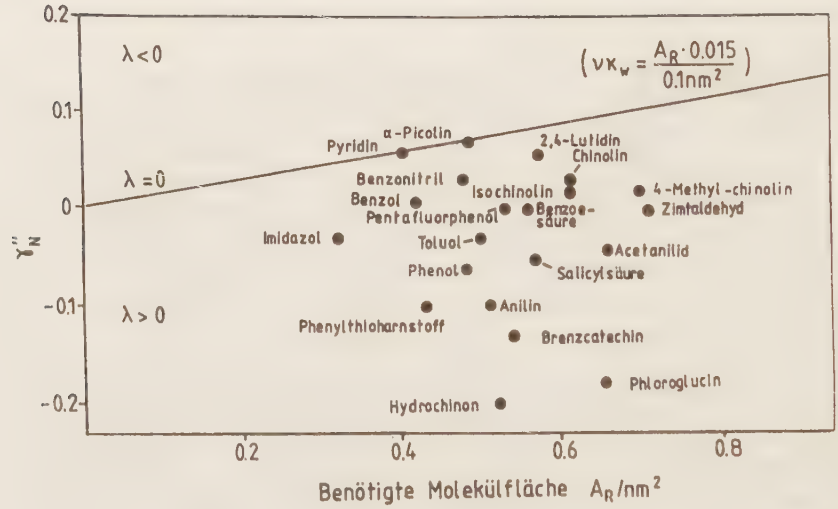


Abb. 21 Elektrosorptionswertigkeit der flachen Orientierung als Funktion der beanspruchten Molekülfläche /70/, Daten von Tab. 2.

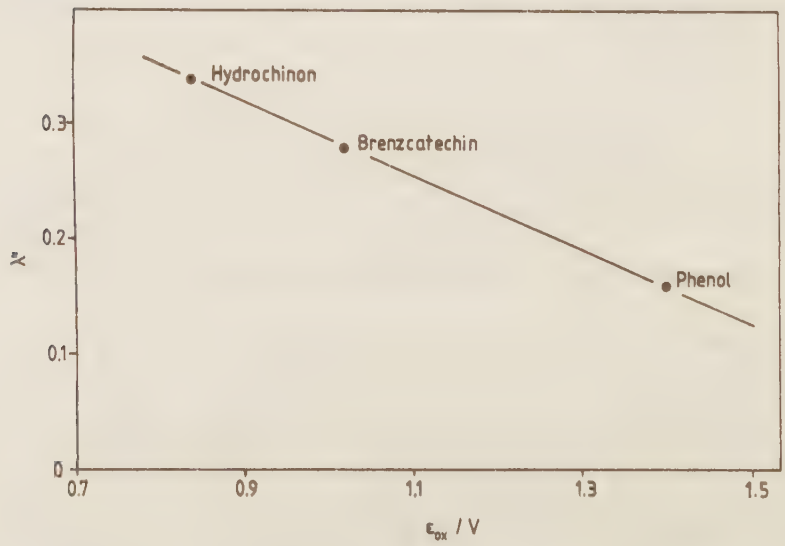


Abb. 22 Korrelation des Ladungsübergangskoeffizienten mit dem Oxidationspotential /70/, Daten von Tab. 2.

ist nun, daß alle Substanzen mehr oder weniger von dieser Geraden abweichen, was nach Gl. (44) nur durch positiven Ladungsübergang, also vom Adsorbat zum Quecksilber, erklärt werden kann. Das Ausmaß hingegen ist substanzspezifisch, so ist λ'' für die Benzolderivate größer als für die Pyridinderivate. Der Ladungsübergang zum Metall und vice versa sollte vom Fermi-Niveau im Metall (oder der Elektronenaustrittsarbeit ø) und dem Ionisierungspotential I des Sorbates bzw. dessen Elektronenaffinität A abhängen. Die beiden letzten Größen sind verbunden mit der energetischen Position des HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und des LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Aus den fundamentalen Arbeiten von L.E.Lyons /13/ und G.J.Hojtink /14/ ergab sich eine nahezu lineare Korrelation zwischen dem Reduktionspotential ε_{red} und der Elektronenaffinität; desgleichen für das Oxidationspotential ε_{ox} und dem Ionisierungspotential. Sehr viel Arbeit ist darauf verwandt worden die Änderungen in den Redoxpotentialen mit dem Substituenteneinfluß in Form der freien Energie-Beziehungen nach Hammett und Taft zu verknüpfen /110,111/.
Nach Abb. 21 tritt am Ladungsnullpunkt nur partielle Oxidation des Adsorbates auf. Dabei kann man erwarten, daß eine Beziehung zu ε_{ox} besteht, in dem Sinn, daß je leichter eine Substanz zu oxidieren ist, je kathodischer also das Oxidationspotential, desto größer sollte der Ladungsübergang sein.

$$1 - \lambda'' \sim k\,(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_N) \qquad (51)$$

k sollte etwa 0.5 V^{-1} betragen. Leider war es schwierig, vergleichbare Daten für die Substanzen der Abb. 21 zu erhalten, da die Oxidationspotentiale bei unterschiedlichen pH-Werten, Lösungsmitteln, Elektroden und verwendeter elektrochemischer Technik ermittelt wurden /74/. Deshalb sollen nur die Daten einiger Phenolderivate, deren Oxidation in Acetonitril an Pt gemessen wurde /112/, berücksichtigt werden, wie in Abb. 22 geschehen. Da durch Elektronen

gebende Substituenten (-OH, -OMe, $-NR_2$) Phenol leichter oxidierbar wird /113,114/, nimmt ε_{ox} von Phenol zu Hydrochinon ab und nach Gl. (51) λ'' zu; mit einer Steigung $d\lambda''/d\varepsilon_{ox} = -0.35\ V^{-1}$. Aufgrund des bereits erwähnten Zusammenhanges zwischen ε_{ox} und der Ionisierungsenergie ergibt sich Gl. (51) zu:

$$1 - \lambda'' \sim k\,(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_N) \sim k'I - \text{konst.} \qquad (52)$$

Zu erwarten ist also eine lineare Abnahme des Ladungsübergangs mit zunehmendem I, was Abb. 23 bestätigt. Die experimentellen Punkte liegen dabei etwa auf einer Geraden, λ'' wird schnell klein, da I > 9 eV. Die Steigung $d\lambda''/dI = -0.4\ V^{-1}$ passt gut zu der von Abb. 22.
Der Ladungsübergang kann auch mit der Dichte der π-Elektronen im Ring relativ zu Benzol verknüpft werden, dies ist in Abb. 24 ebenfalls für einige Phenolderivate geschehen. Die Dichten wurden mit Hilfe der LCAO-MO-Näherung berechnet /115, 116/, der zunehmende Ladungsübergang stellt sich als Funktion der zunehmenden negativen Ladung auf den Kohlenstoffatomen dar. Der Steigung von 1.7 entspricht $d\lambda''/dn$ -0.25, mit der Anzahl der C-Atome n = 6.
Zusammenfassend kann man sagen, daß das unterschiedliche Adsorptionsverhalten mit einer verschiedenen Reaktivität der Aromaten bzw. Heterocyclen gegenüber Quecksilber erklärt werden kann. Sicher wären verläßliche Daten von unterschiedlich substituierten Verbindungen hilfreich gewesen. Interessant etwa in Hinblick auf die Frage, ob und wie o-, m- und p-Substitution die λ''-Werte beeinflußt. Desweiteren könnten Korrelationen mit Hammett- und Taft--Konstanten vielversprechend sein.

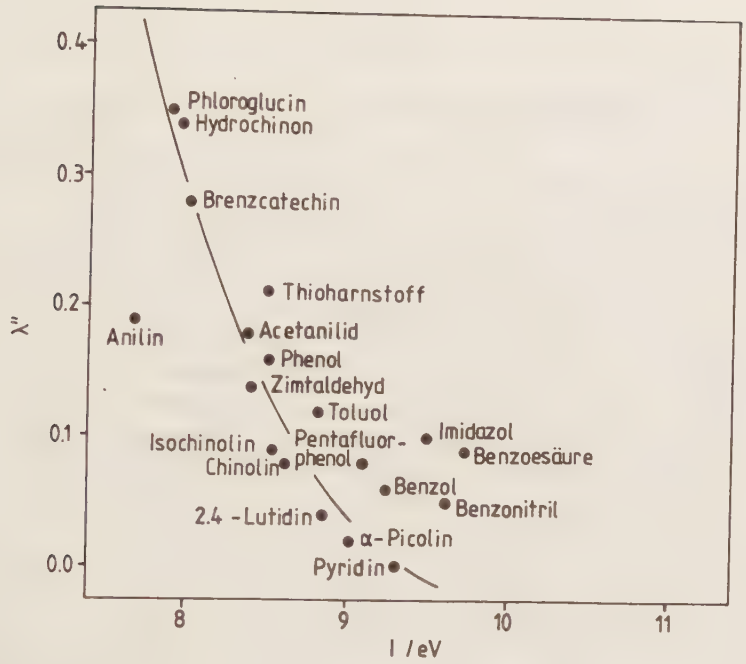


Abb. 23 Korrelation des Ladungsübergangskoeffizienten mit dem ersten Ionisierungspotential des π-Elektrons /70/, Daten von Tab. 2.

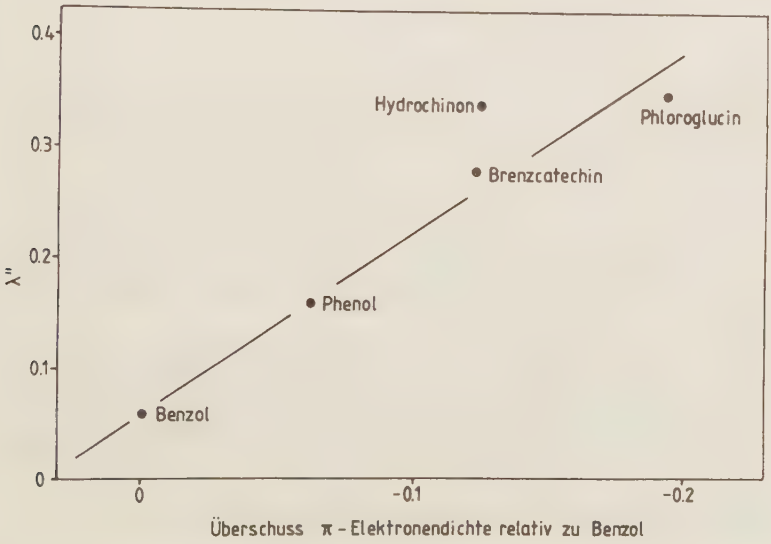


Abb. 24 Korrelation des Ladungsübergangskoeffizienten mit berechneten Elektronendichten an den Kohlenstoffatomen relativ zu Benzol /70/, Daten von Tab. 2.

II.4.2.2. SENKRECHTE ORIENTIERUNG

Teile des Inhaltes dieses Kapitels wurden in /76/ veröffentlicht.
Die Substanzen, welche eine Umorientierung zu senkrechter Ausrichtung ausführen, sind in Tabelle 3 wieder mit $\gamma_N^{\perp}$ und der Potentialabhängigkeit angegeben. Darüber hinaus sind die dielektrischen Eigenschaften, also Dipolmoment und Dipolterm mit und ohne Berücksichtigung des Dipolvektors φ angegeben. Zunächst ist nur der absolute Wert von m_s bekannt. Aus der Gruppentheorie folgt, daß nur Moleküle der Symmetriegruppen C_1, C_s, C_n und C_{nv} ein Dipolmoment ihr Eigen nennen dürfen /117/. Die Richtung im Raum allerdings ist nur festgelegt, wenn das Molekül eine Spiegelebene (C_s), Drehachse (C_n) oder Symmetrieachse (C_{nv}) besitzt. Der Dipolvektor liegt dann in der Ebene oder der Achse. Für die anderen Moleküle kann die Richtung von m_s nur experimentell mit dem Stark-Effekt festgestellt werden. Für Phenol und Anilin wurde dies bereits diskutiert.

SPEZIELLE HINWEISE

Leider fand sich in der Literatur kein Dipolmoment für Brenzcatechin. Eine Festlegung der senkrechten Orientierung ist wegen der Möglichkeit inter- und intramolekularer H-Brücken, auch mit Wasser, äußerst spekulativ. Von kathodischen Potentialen her kommend, ändert Brenzcatechin seine Orientierung bei geringen Oberflächenkonzentrationen ($\Gamma < 3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2) von aufrechter zu flacher Anordnung bei -0.25 V.
Das Verhalten von Benzol ist nicht ganz eindeutig. Wegen einer zunächst negativen und dann positiven Verschiebung des Ladungsnullpunkts scheint ein Orientierungswechsel vorzuliegen. C_{min} unterstützt dies, während $\Gamma_m = 5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 für senkrechte Anordnung etwas klein ist. γ_N variiert nur wenig mit der Oberflächenkonzentration ($\gamma_N = 0.02 \pm 0.01$), die

Tabelle 3

Elektrosorptions-und Moleküldaten

für senkrechte Orientierung

	$\gamma_N^{\perp}$	$\partial\gamma^{+}/\partial\varepsilon$ [V^{-1}]	$\partial\varepsilon_N^{\perp}/\partial\Gamma$ [$\frac{V \cdot cm^2}{mol}$]	$m_s 10^{30}$ [Cm]	Länge [nm]	κ_s	$\kappa_s \cos\varphi$	$\varepsilon_m^{\perp}$ [V]	$-\Delta G_{ad}^{\perp}$ [$\frac{kJ}{mol}$]
Benzol	0.03	0.38	-	0.00	0.70	0.000	0.000	-0.08	19
Toluol	0.01	0.30	-	1.19	0.78	0.010	-0.010	-0.04	-
Phenol	0.05	0.40	0.02	4.83	0.81	0.040	0.003	-0.12	17
Anilin	0.02	0.33	-	5.10	0.80	0.040	-0.028	-0.05	19
Benzoe-säure	0.08	0.40	0.03	5.36	0.88	0.038	0.038	-0.16	25 $\Gamma=4$
Brenz-catechin	0.00	0.35	-	-	-	-	-	0.00	18
Pentafluor-phenol	a) 0.00 b) 0.06	0.35 0.40	-	-	0.82	~0.04	-0.04 0.04	0.00 -0.15	18 $\Gamma=32$
Pyridin	0.11	0.30	0.05	7.40	0.70	0.066	0.066	-0.37	12
α-Picolin	0.13	0.35	0.07	6.50	0.72	0.057	~0.057	-0.35	14
24-Lutidin	0.13	0.40	0.07	7.45	0.78	0.060	-	-0.30	15
246-Collidin	0.05	0.35	0.06	-	0.78	-	-	-0.17	-
Chinolin	0.15	0.25	0.13	7.33	0.70	0.065	0.065	~-0.4	~ 22
Isochinolin	0.13	0.25	0.12	8.67	0.70	0.077	0.057	~-0.5	-
2-Methyl--chinolin	0.14	0.40	0.09	6.50	0.72	0.058	-	-0.22	-
4-Methyl--chinolin	0.08	0.40	0.100	8.40	0.78	0.065	-	-0.15	-
3-Methyl--isochinolin	a) 0.09 b) 0.11	0.25 0.30	0.26	8.00	0.72 0.98	0.070 0.050	0.000 0.050	-0.36 -0.37	-
			$\times 10^{10}$						

$\Gamma \cdot 10^{10}$ [kJ·mol]

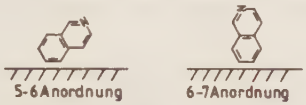
wenn nicht angeben: $\Gamma \to 0$

ΔG_{ad} nach Gl.(16)

alle Potentiale bezogen auf ε_N des Grundelektrolyten

Steigung mit dem Potential nimmt dagegen mit zunehmender Bedeckung ab, was ebenfalls auf Umorientierung deutet, siehe dazu Kap. II.4.4.1..
Die raren experimentellen Daten für Toluol sind eher qualitativ, passen aber gut in das allgemeine Konzept.
Auf Pentafluorphenol wird noch einmal bei der Diskussion der Reorientierungen, Kap. II.4.4.1., zurückgekommen.
Pyridin ist eine der am meisten untersuchten und beschriebenen Substanzen. Die bis 1966 erschienenen Arbeiten hat B.B.Damaskin summiert und verglichen /100/. Vor allem die Interpretation des Esin-Marcov-Effektes führten B.Conway et al. /99/ zu der Vorstellung, daß flache Orientierung bei $q_m > -2\ \mu C/cm^2$ und $\Gamma < 2 \cdot 10^{-10}\ mol/cm^2$ und senkrechtes Arrangement bei $q_m < -2\ \mu C/cm^2$ und $\Gamma > 2 \cdot 10^{-10}\ mol/cm^2$ anzutreffen sei. Da H.W.Nürnberg und G.Wolff die ausführlichsten Daten angeben, wurden aus diesen γ-Werte berechnet. Am sich ähnlich verhaltenden α-Picolin wird der Orientierungswechsel später energetisch begründet. Vergleicht man die Pyridinderivate, so ist deutlich, daß 2.4.6-Collidin eine Sonderstellung einnimmt. Obwohl es eigentlich ein Dipolmoment in der Größenordnung des Pyridins besitzen sollte, ist γ_N^1 relativ klein. Diese Eigenartigkeit ist bereits H.W.Nürnberg aufgefallen, er erklärt diese mit der Bildung von Polyschichten oder micellartigen Strukturen. Es soll deshalb von weiteren Korrelationen ausgeschlossen werden.
Wie das Pyridin ist das verwandte Chinolin gut untersucht. Die frühen Untersuchungen von S.Bordi und G.Papeschi wurden leider in KNO_3 ausgeführt, ein Kosorption des Anions kann dabei nicht ausgeschlossen werden. In einer Reihe von Arbeiten haben Cl.Buess-Herman, L.Gierst und Coautoren eine breite und sorgfältige Untersuchung dreier Chinoline unternommen. Dies schloß Untersuchungen der Kinetik der 2 dim Phasenübergänge ein, die wiederum zur Formulierung einer allgemeinen Theorie, basierend auf Keimbildungsphänomenen, führte /118/. Die aus /102/ und /103/

abgeleiteten γ -Werte unterscheiden sich wenig ($\Delta\gamma_N = 0.01$), die Steigung der Potentialabhängigkeit ist in KNO mit 0.3 V^{-1} dagegen etwas steiler als jene in Na_2SO_4 mit 0.25 V^{-1}.
Die Situation wird beim Isochinolin komplizierter, da neben flacher zwei senkrechte Orientierungen eingenommen werden. Zur Kennzeichnung dieser werden die Ringatome zunächst in der üblichen Reihenfolge beziffert, N erhält die Position 2.



Der bei negativen Potentialen ($\varepsilon < -0.3$ V) erfolgende Übergang zwischen der 5-6- und der 6-7-Orientierung ist extrem scharf und zeigt sich in der Isothermen $\Gamma = f(\varepsilon)$ als Sprung zu einem Γ_m^2 . Wegen der Präsentation der Daten war es nicht möglich für die 6-7-Anordnung einen γ_N-Wert zu berechnen. Die Chinolin analoge 4-5-Variante wird nicht gefunden, da das Dipolmoment parallel zum Feld nur etwa $3 \cdot 10^{-30}$ Cm beträgt, was $\kappa_S = 0.03$ ergäbe. Für die anderen Anordnungen ergibt sich theoretisch $\gamma_N^{\perp}(5\text{-}6) = 0.1$ und $\gamma_N^{\perp}(6\text{-}7) = 0.09$. Eine Unterscheidung der beiden Orientierungen ist also auf Basis von γ allein nicht möglich. In Tabelle 2 finden sich nur die Daten der 5-6-Variante, der Vollständigkeit halber sei deshalb $C_{min} = 4.5\ \mu F/cm^2$ und $\Gamma = 8.1 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 für die zweite Orientierung angegeben. Um die Dinge weiter zu komplizieren, wird bei hohen Konzentrationen ($> 1.5\ 10^{-2}$ m) und positiven Potentialen (> -0.1 V) noch Mehrschichtenadsorption beobachtet.
Infolge experimenteller Schwierigkeiten können verlässliche Werte für 3-Methyl-isochinolin nur für höhere Konzentrationen ($> 1 \cdot 10^{-3}$ m) erhalten werden. Deshalb ist kein γ_N'' angegeben. Senkrecht sind dagegen wieder zwei Anordnungen zu unterscheiden, eine 4-5-Orientierung (a) und eine 6-7-Variante (b).

INTERPRETATION DER ELEKTROSORPTIONSWERTIGKEIT $\gamma_N^{\perp}$

Wie bei den Aliphaten (Abb. 13) soll nun wieder $\gamma_N^{\perp}$ gegen den berechneten Dipolterm $\kappa_S \cdot \cos\varphi$ aufgetragen werden. Abb. 25 zeigt eine für die Benzolderivate gute Korrelation. Infolge Unsicherheit in der Festlegung der Orientierung und damit der Lage des Dipolvektors wurden 2.4-Lutidin, 2-Methyl- und 4-Methyl-chinolin nicht berücksichtigt. Interessanterweise sind die $\gamma_N^{\perp}$-Werte der Heterocyclen gegenüber den aus Gl. (46) berechneten theoretischen Werten erhöht, und zwar um 0.015 (Pyridin), 0.02 (Isochinolin) bis 0.04 (Chinolin). Zum Beispiel ergibt sich für Chinolin aus den Moleküldaten ein theoretischer Wert von $\gamma_N^{\perp}$ (theo) = 0.11, der zwar für $\Gamma = 3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 gefunden wird, bei weiterer Adsorption

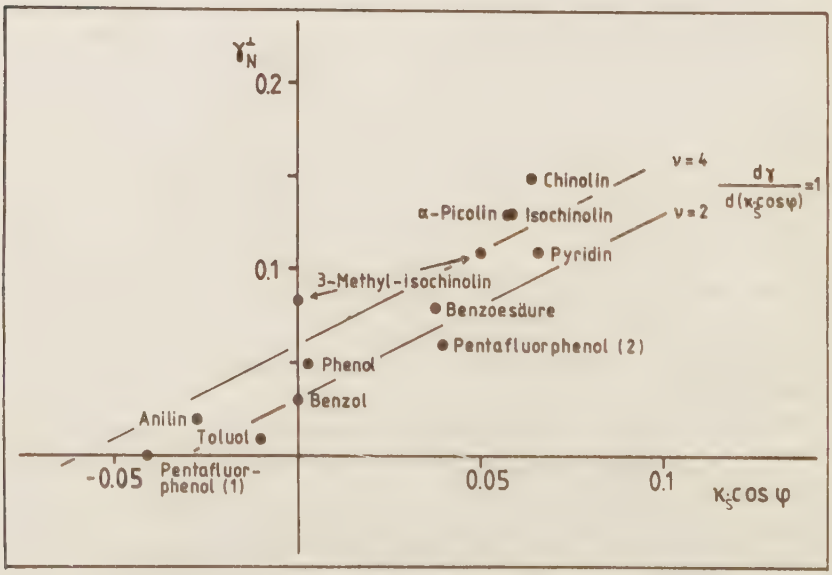
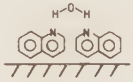


Abb. 25 Abhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit vom Dipolterm für senkrechte Anordnung, Daten von Tab. 3.

hingegen steigt die Elektrosorptionswertigkeit: $\gamma_N^{\perp}(\Gamma = 4 \cdot 10^{-10}) = 0.14$, $\gamma_N^{\perp}(\Gamma = 5.8 \cdot 10^{-10}) = 0.15$. Im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen besitzen Pyridin und α-Picolin negative Lösungswärmen in Wasser (-8.4 kJ/mol ; -11 kJ/mol /66/), was ausgezeichnete Löslichkeit anzeigt. Verantwortlich dafür ist das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit der Möglichkeit H-Brücken auszubilden. Und obwohl die Löslichkeit von Benzol (ΔG_{Lsg}= 19.7 kJ/mol) zu Naphthalin (ΔG_{Lsg}= 29.9 kJ/mol) deutlich abnimmt, ist Chinolin vergleichbar gut löslich (ΔG_{Lsg} = 13.7 kJ/mol). Wenn aber die H-Brücke in Lösung eine dominierende Rolle spielt, sollte sie auch in der Phasengrenze anzufinden sein. Bereits B.Conway /99/ wies auf diese Möglichkeit im Sinne einer intramolekularen H-Brücke hin.



Das gezeigte Ensemble sollte einen anderen theoretischen $\gamma_N^{\perp}$-Wert besitzen, mit m (Wasser) = $6.14 \cdot 10^{-30}$ Cm folgt:

$$m = (2 \cdot 7.33 + 6.14) \cdot 10^{-30}\ C \cdot m \qquad l = 0.7 + 0.17\ nm \qquad (53)$$

$$\kappa_{Mono} = \frac{\kappa_{Dim}}{2} = 0.075 \qquad (54)$$

Der letzte Wert ist allerdings nur um 0.01 größer als der reine Dipolterm. Zieht man hingegen einen etwas größeren Wasserdesorptionsanteil des Dimeren relativ zu zwei Monomeren in Betracht, wäre der Offset von 0.02 - 0.04 erklärlich. Bliebe noch das Problem, warum die Elektrosorptionswertigkeiten für die geringeren Oberflächenkonzentrationen < 0.15 sind. Eine Erklärung gäbe eine aus flach und senkrecht adsorbierten gemischte Schicht, wobei der Anteil der flachen (θ'') bei $\Gamma = 3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 am größten ist und bei $\Gamma = 5.8 \cdot 10^{-10}$mol/cm^2 null wäre. Für $\Gamma = 4 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 ergäbe sich:

$$0.14 = (1 - \Theta)\,\gamma_N'' + \Theta\,\gamma_N^{\perp} = (1 - \Theta)\,0.03 + \Theta\;0.15 \qquad (55)$$

$$\Theta^{\perp} = 0.92 \qquad \Gamma^{\perp} = 3.68 \cdot 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad F^{\perp} = 0.644\ \text{cm}^2 \qquad (56)$$

$$\Theta'' = 0.08 \qquad \Gamma'' = 0.32 \cdot 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad F'' = 0.117\ \text{cm}^2 \qquad (57)$$

Aus dem entsprechenden Platzbedarf pro flachem bzw. aufrechtem Molekül und ihrer Anzahl pro cm^2 ergeben sich die Flächen F, die von der jeweiligen Fraktion eingenommen werden. Vom Platzbedarf her wäre also eine derart gemischte Schicht möglich.

II.4.2.3. IONOGENE SYSTEME

Die vergleichende Analyse der Adsorptionsdaten von Ionen wird dadurch erschwert, daß auf der einen Seite nur wenige Arbeiten existieren, zum anderen die Zusammensetzung der Doppelschicht komplizierter wird. Es findet nicht nur Adsorption des Ions statt, sondern auch die der Neutralsubstanz und vor allem der Ionen des Elektrolyten. Die Adsorption positiver aromatischer Ionen bei positivem Potentialen wurde der π-Elektronenwechselwirkung zugesprochen, während jene bei negativen Ladungen durch Coulomb-Kräfte hervorgerufen werden /119/. In Kap II.4.2.1. wurde bereits der Kopplungsfaktor ϱ erwähnt. Im Falle der Cosorption zweier Teilchen S (z.B. RH^+) und X (z.B. Cl^-) ändert sich $\Gamma_{X,ad}$ wenn sich $\Gamma_{S,ad}$ ändert. ϱ wurde definiert:

$$\varrho = (\partial \Gamma_{X,ad} / \partial \Gamma_{S,ad})_{\epsilon,\mu_X} \qquad (58)$$

Die verschiedenen Arten gemischter Reaktionen können durch Größe und Vorzeichen des Kopplungsfaktors unterschieden werden; für starke Wechselwirkung, wie Ionenpaarbildung (z.B. RHCl), sollte ϱ positiv und ganzzahlig sein. Vor allem ist nun interessant, ob Ionen ebenfalls Ladungsübergang zeigen, dieser sollte der Erwartung nach bei Anionen größer sein als bei Kationen. In Tabelle 4 sind die Werte für γ_N angegeben; aufgrund der Coulomb-Abstoßung ist Γ_m recht klein. Bei den aliphatischen Ionen bestimmte der Ladungsterm gz γ_N; $g = 0.2$ wurde abgeschätzt, ein Wert ähnlich dem anorganischer Ionen, die einen geringen Ladungsübergang zeigen (z.B. Na^+). Die Werte der Kationen von Tabelle 4 hingegen sind relativ klein, $\gamma_N < 0.05$. Bei allen Basen wurde HCl als Leitelektrolyt benutzt. Nach /119/ sollte die adsorbierte Spezies in der Nähe des Ladungsnullpunktes aus einem Ionenpaar bestehen. Für Anilinium folgt mit $\gamma_N(Cl^-) = -0.2$ /6/:

$$\gamma_N(mix) = \gamma_N(RNH_3^+) + \rho\,\gamma_N(Cl^-) \quad (59)$$

$$0.04 = \gamma_N(RNH_3^+) - 0.2 \quad (60)$$

$$\gamma_N(RNH_3^+) = 0.24 = g\cdot z - \lambda''(1-g) - \nu''\kappa_w \quad (61)$$

$$\lambda'' = 0.05 \quad (62)$$

λ'' ist also deutlich kleiner als beim Anilin. Rechnet man von vornherein nur mit Gl. (38), ignoriert man also Cosorption, ergibt sich $\lambda'' = 0.3$, ein für ein Kation sicher viel zu hoher Wert.

Für Benzoat folgt mit einem aus anderen Alkaliionen abgeschätzten Wert für Natrium /6/:

$$\gamma_N(mix) = \gamma_N(RCOO^-) + \rho\gamma_N(Na^+) \quad (63)$$

$$-0.25 = \gamma_N(RCOO^-) + 0.16 \quad (64)$$

$$\gamma_N(RCOO^-) = -0.41 = g\cdot z - \lambda''(1-g) - \nu''\kappa_w \quad (65)$$

$$\lambda'' = 0.36 \quad (66)$$

also einem gegenüber der neutralen Benzoesäure stark erhöhter Wert. Wendet man Gl. (38) an, ergibt sich $\lambda'' = 0.16$, ein immerhin noch doppelt so großer Wert wie für die Neutralsubstanz. Die Potentialabhängigkeit ($0.0\ V^{-1}$) spricht, wie Kap. II.4.4.1. zeigen wird, für den größeren Wert.

Tabelle 4 Ionogene Systeme

	γ_N	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$ mol/cm^2	λ''	Ref.
Anilinium	0.04	< 1	0.05	/119/
2-Methyl-anilinium	0.04	< 2	0.05	/119/
2.3-Dimethyl-anilinium	0.02	< 2	0.08	/119/
2.6-Dimethyl-anilinium	0.05	2.5	0.05	/119/
Chinolinium	0.00	2.0	0.09	/119/
Pyridinium	0.07	< 1.5	-0.01	/119/
Benzoat	-0.25	1.6	0.36	/120/
4-Amino-benzoat	-0.3	1.8	0.45	/121/

II.4.2.4. ADSORPTIONSENTHALPIE AM LADUNGSNULLPUNKT

Die Adsorption größerer organischer Moleküle aus dem Vakuum wurde vor allem auf Platin untersucht /122/. Dabei wurden Änderungen der Austrittsarbeit in der Größenordnung von -1.3 bis -2.0 eV gemessen (z.B. Anilin -1.8 eV) /123/. Gesättigte Kohlenwasserstoffe erbrachten nur $\Delta\phi \approx -1$ eV. Der Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen ($\Delta\Delta\phi = -1$ eV) wurde durch Ladungsübergang bei den Benzolderivaten vom Adsorbat zum Metall erklärt. Übrigens war es möglich eine Reorientierung des Benzols von flacher zu senkrechter Anordnung mit Hilfe von LEED zu verfolgen /124/. In wässriger Lösung geht der Adsorption eine Verdrängung von Wassermolekülen voraus. Wie schon bei den Aliphaten wurden die Adsorptionsenthalpien wieder in Beziehung zu den freien Lösungsenthalpien gesetzt (Gln. (40)-(43)). In Abb. 26b sind die Daten für senkrechte Ausrichtung eingezeichnet, die verbindende Gerade entspricht genau der der Aliphaten von Abb. 15 mit gleichem Ordinatenabschnitt $\Delta G^{\perp}_{ad} = -6$ kJ/mol. Benzol fällt allerdings deutlich aus dem Schema, dies liegt möglicherweise an Konzentrationsungenauigkeiten; auf die experimentellen Schwierigkeiten infolge der leichten Verdampfbarkeit hat bereits R.S.Hansen /81/ hingewiesen. Völlig anders sehen hingegen die Verhältnisse für die flache Orientierung aus, wie Abb. 26a demonstriert. E.Blomgren, J.O'M.Bockris und C.Jesch diskutieren einen aufgrund der π-Elektronenwechselwirkung konstanten Phenyl-Anteil von -14.7 kJ/mol, die enthalpischen Unterschiede der verschieden substituierten Verbindungen wurden mit unterschiedlichen Lösungsenthalpien erklärt /37/. Tatsächlich ist die Situation komplizierter, da λ'', wie in Kap. II.4.2.1. gesehen, keineswegs für alle Derivate konstant ist. Die streuenden Werte zeigen allenfalls eine grobe Tendenz im Bockris'schen Sinn, also schlechte Löslichkeit bedeutet gute Adsorbierbarkeit. In Abb. 27a sind die Adsorptionsenthalpien gegen λ'' aufgetragen, auch hier zeigt sich eine nur mäßige

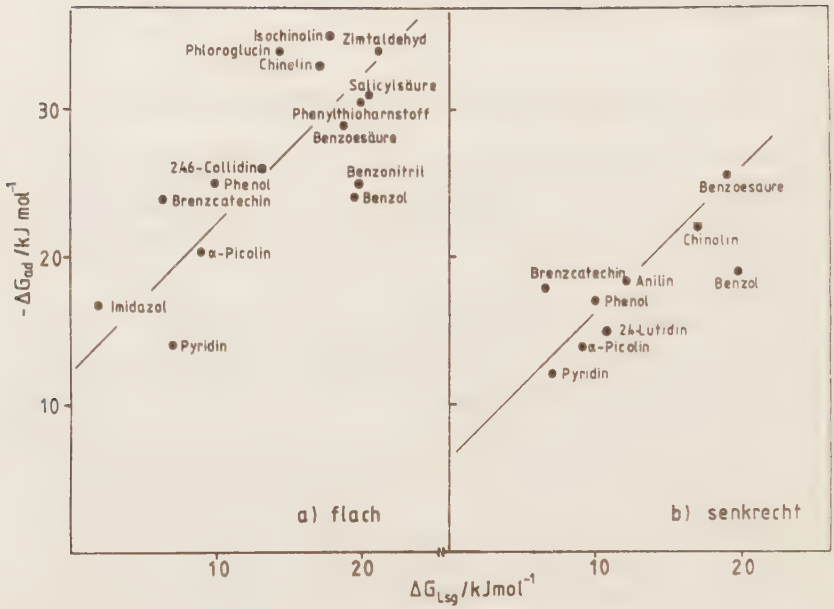


Abb. 26 Korrelation der freien Adsorptionsenthalpie mit der freien Lösungsenthalpie für (a) flache Anordnung und (b) senkrechte Anordnung, Daten von Tab. 2 und 3.

Abb. 27 Korrelation der freien Adsorptionsenthalpie (a) und der Differenz ($-\Delta G_{ad} + \Delta G_{Lsg}$) (b) mit dem Ladungsübergangskoeffizienten, Daten von Tab. 2 und 3.

Korrelation. Die $\Delta G''_{ad}$-Werte beinhalten allerdings neben dem Chemisorptionsanteil ΔG_{π} den Löslichkeitsanteil ΔG_{lsg} und jenen der Wasserdesorption ΔG_{W}. Letzterer sei der Einfachheit halber für die Substanzen der Abb. 27a als konstant angesehen. Bildet man also die Differenz $\Delta G = (- \Delta G_{ad} + \Delta G_{lsg})$, sollte diese den Anteil ΔG_{π} reflektieren. In der Tat zeigt Abb. 27b eine recht gute Korrelation, der Ordinatenabschnitt ergibt sich zu -6 kJ/mol, die Steigung zu $d\Delta G / d\lambda'' = -50$ kJ/mol .

II.4.3. DIE ENERGETIK DES LADUNGSÜBERGANGS

Der Inhalt dieses Kapitels wurde in /70/ veröffentlicht. In diesem Kapitel sollen die energetischen Beziehungen, welche die Grundlage für die Erklärungen des Ladungsübergangs bilden, genauer untersucht werden. Aus Gründen der Einfachheit soll dies am Beispiel des Benzols für den einfachen Fall eines reinen Ladungsübergangs ohne pH-Einfluß geschehen, also

$$Bz^+ \overset{e^-}{\rightleftharpoons} Bz \overset{e^-}{\rightleftharpoons} Bz^- \qquad (67)$$

Diese Reaktion kann am besten in organischen Lösungsmitteln untersucht werden, da der verfügbare Potentialbereich im allgemeinen größer ist als in Wasser. Die freien Solvatationsenthalpien ΔG_{solv} für Ionen bzw. Moleküle sind für Lösungsmittel hoher DK sehr ähnlich /125/, so daß sich die in nichtwässrigen Lösungsmitteln gemessenen Oxidations- und Reduktionspotentiale gut auf Wasser übertragen lassen. Abb. 28a zeigt die Potentiale auf der elektrochemischen Potential- und der entsprechenden eV-Skala. Wie schon in Kap. II.4.2.1. angedeutet, sind die Oxidations- und Reduktionspotentiale mit der Ionisierungsenergie I und der Elektronenaffinität A verknüpft. Abb. 28a zeigt dies unter Berücksichtigung der Differenz der Solvatationsenthalpien $\Delta G^z_{solv} - \Delta G^0_{solv}$ von geladenem und neutralem Molekül. Also :

$$\varepsilon_{red} = -\phi + \varepsilon_N - \Delta G^-_{solv} + \Delta G^0_{solv} - A \qquad (68)$$

$$\varepsilon_{ox} = -\phi + \varepsilon_N + \Delta G^+_{solv} - \Delta G^0_{solv} + I \qquad (69)$$

mit ϕ : Austrittsarbeit des Metalles. ΔG^0_{solv} ist mit etwa 0.1 eV klein und wird vernachlässigt. Mit den Daten für Benzol ergibt sich aus Abb. 28a, daß die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO (I+A), welche in der Gasphase etwa 10 eV betragen würde /126/, aufgrund der Solvatation verringert wird.

$$e\,(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red}) = I + A + \Delta G^{+}_{solv} + \Delta G^{-}_{solv} \qquad (70)$$

Für aromatische Moleküle ist ΔG^{+}_{solv} und ΔG^{-}_{solv} etwa -2 eV /127/, ein typischer Wert für die Differenz $\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red}$ ist etwa 5 V /11, 15, 128/. Übernimmt man die Vorstellungen zum Elektronentransfer, so beziehen sich diese Betrachtungen auf das Fermi-Niveau der Substanz in Lösung; also nicht auf die Energie der Elektronenterme, die sich von E_F durch die Solvensreorganisationsenergie unterscheiden, da die Solvatationsenergien von Edukt und Produkt verschieden sind. Berechnungen für E_S wurden etwa von J.M.Hale /129/ ausgeführt, nach seinen Daten ergibt sich etwa 1 eV für die meisten organischen Verbindungen. Die Relaxationszeiten des Solvatgleichgewichtes wurden von W.J.Plieth und K.J.Vetter

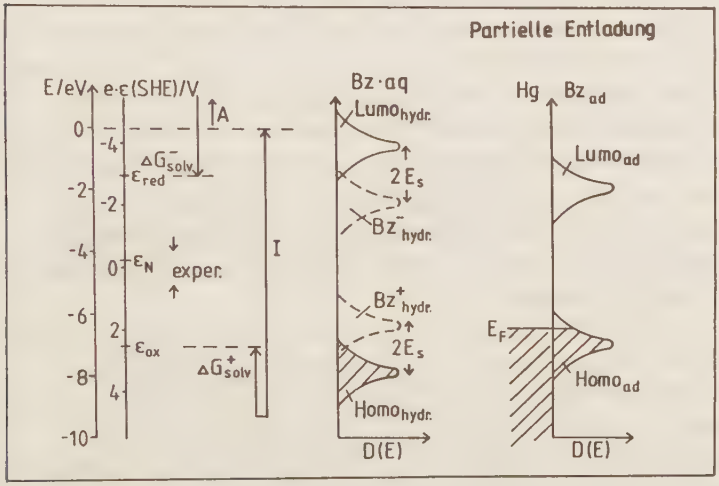


Abb. 28 (a) Energetische Korrelation des Reduktions- (ε_{red}) und Oxidationspotentials (ε_{ox}) mit der Elektronenaffinität A, dem Ionisierungspotential I und den freien Solvatationsenthalpien für Anion und Kation. (b) Elektronenterme des hydratisierten Benzols. (c) Konzept von Plieth und Vetter, angewandt auf adsorbiertes Benzol bei ε = 2 V /70/.

zu $>> 10^{-8}$ s abgeschätzt /130/. Wendet man das Konzept von Gurney und Gerischer /131/ für Elektronentransferreaktionen in Lösung an, folgt Abb. 28b. Das HOMO ist etwa 1 eV unterhalb von ε_{ox} angeordnet, das LUMO um die gleiche Energie über dem Reduktionspotential. Die gestrichelt dargestellten Verteilungen beziehen sich auf die in Wasser hypothetischen Spezies $Bz^{\cdot}$ und Bz^{-}. Die in Abb. 28b gezeigten Terme seien die voll solvatisierten Spezies. Kommt es bei der Elektrosorption zu einem partiellen Ladungsübergang, also zum schnellen Elektronenaustausch zwischen Adsorbat und Metall, ist dieser aufgrund des Franck-Condon-Prinzip viel schneller als die Lösungsmittelreorganisation der normalen Elektronentransferreaktion. Die Frequenz des Elektronenaustausches wird durch ein Energiequant der Wechselwirkungsenergie bestimmt. Für z.B. 42 kJ/mol ergeben sich Frequenzen von 10^{14} s^{-1}, bzw. Verweilzeiten von 10^{-14} s /130/. Im schematisierten Bild bedeutet dies, daß nur eine Elektronenverteilung zu berücksichtigen ist, die Zustände der Abb. 28b werden ununterscheidbar, wie in Abb. 28c angedeutet. Normalerweise würde man das Maximum der Dichte der Zustandsfunktionen D_{ad} beim Oxidations- und Reduktionspotential erwarten. Mit wachsender Adsorptionsenthalpie werden diese jedoch zu höheren bzw. niedrigeren Energien verschoben, die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird also weiter abnehmen.

Der Ladungsübergang hängt nun also von der energetischen Lage des Elektronenterms relativ zur Fermi-Energie des Metalles ab, letztere kann durch ein angelegtes Potential erhöht oder erniedrigt werden. Bei sehr negativen Potentialen nahe ε_{red} kommt das Fermi-Niveau in die Nähe des LUMO und partielle Reduktion ist möglich. Partielle Oxidation tritt hingegen auf, wenn sich E_F dem HOMO nähert, wie in Abb. 28c angedeutet. Da sich dieses energetisch in der Nähe des Oxidationspotentiales befindet und eine Breite von etwa 0.5 eV besitzt, kann deutlicher Ladungsübergang erst bei Potentialen etwa 0.5 V unter ε_{ox} erwartet werden. Für

kathodischen Ladungsübergang gilt entsprechendes bei $\varepsilon = 0.5$ V über dem Reduktionspotential.
Mit dem angegebenen Oxidationspotential für Phenol und dem aus Abb. 22 bestimmten $d\lambda''/d\varepsilon_{ox} = -0.4$ V liegt $\lambda'' \simeq 0.2$ in der

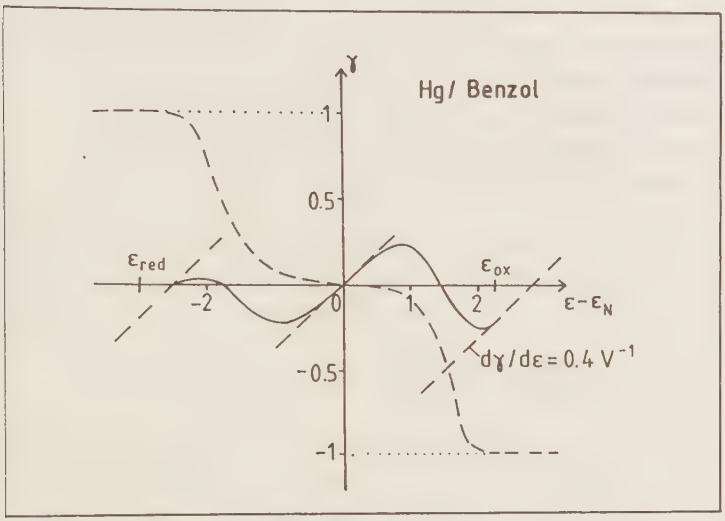


Abb. 29 Theoretische Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit für eine zwischen seinem Reduktions- und Oxidationspotential adsorbierte Substanz /70/.

richtigen Größenordnung.
Abb. 29 zeigt schematisch den erwarteten Verlauf für die Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf für den Ladungsübergang, welcher am Reduktionspotential -1 und am Oxidationspotential +1 beträgt. Im Potentialbereich zwischen -1.5 V und +1.0 V ist λ'' nahezu null. Nach den Erfahrungen der vergangenen Kapitel ergibt sich die Potentialabhängigkeit von γ infolge des kapazitiven Terms zu 0.4 V^{-1}. Addiert man beide Kurven, so folgt jene mit durchgezogener Linie. Erst bei dominierendem

Einfluß des Ladungsübergangs wird die Steigung negativ, wie beim Thioharnstoff und dessen Derivaten beobachtet wird. Befindet sich das Redoxpotential in der Nähe des Ladungsnullpunktes, so sollten ganzzahlige Elektrosorptionswertigkeiten folgen. Benzylviologen BzV^{2+} ist ein Beispiel dafür /132, 133/. Sein Reduktionspotential liegt bei etwa -0.2 V. Beim Potential von +0.2 V wird bereits eine Monoschicht mit der Elektrosorptionswertigkeit +2 gebildet, also vollständige Reduktion des Dikations bei Potentialen anodischer als das Reduktionspotential.

II.4.4. REORIENTIERUNGSPROZESSE

II.4.4.1. ÄNDERUNG DER ORIENTIERUNG MIT DEM POTENTIAL

THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

Bis jetzt wurde im wesentlichen nur die Elektrosorptionswertigkeit am Ladungsnullpunkt betrachtet, also die γ_N beeinflussenden Parameter und ΔG_{ad}. Nun soll die Diskussion auf das gesamte Potentialgebiet ausgedehnt werden. Da Änderungen in der Orientierung energetisch begründet werden sollen, sei daran erinnert, daß die Elektrosorptionswertigkeit die Änderung der freien Adsorptionsenthalpie mit dem Potential beschreibt, Gl. (11). Aus dem Integral der Gl. (13) über dem Potential ergibt sich:

$$\Delta G_{ad} = \Delta G^{o}_{ad} + \gamma_N F\varepsilon - \iint_{\varepsilon_N}^{\varepsilon} \left(\frac{\partial C_D}{\partial \Gamma}\right) d\varepsilon d\varepsilon \qquad (71)$$

Mit der Annahme einer linearen Abnahme der Kapazität mit der Oberflächenkonzentration folgt:

$$\Delta G_{ad} = \Delta G^{o}_{ad} + \gamma_N F\varepsilon + \frac{1}{2}\,\frac{(C_o - C_1)}{\Gamma_m}\,(\varepsilon - \varepsilon_N)^2 \qquad (72)$$

Da flache und senkrechte Orientierung entsprechend den Gln. (44) und (46) interpretiert werden können, ergibt sich:

$$\Delta G''_{ad} = \Delta G^{o''}_{ad} + (-\chi''(1-g) - \nu''\kappa_w)\,F\cdot\varepsilon + \frac{1}{2}\,\frac{(C_o - C''_1)}{\Gamma''_m}\,(\varepsilon - \varepsilon_N)^2 \qquad (73)$$

$$\Delta G^{\perp}_{ad} = \Delta G^{o\perp}_{ad} + (\kappa_S - \nu^{\perp}\kappa_w)\,F\cdot\varepsilon + \frac{1}{2}\,\frac{(C_o - C^{\perp}_1)}{\Gamma^{\perp}_m}\,(\varepsilon - \varepsilon_N)^2 \qquad (74)$$

Um einen Eindruck vom Verlauf beider Funktionen zu bekommen, wurden für beide Ausrichtungen sinnvolle Werte für die Parameter eingesetzt: $\gamma''_N = -0.05$ und $\gamma''_N = -0.1$; $C_o - C''_1 = 15$ $\mu F/cm^2$; $\Gamma''_m = 3\cdot10^{-10}$ mol/cm^2; $\gamma^{\perp}_N = +0.05$ und $\gamma^{\perp}_N = +0.1$; $C_o - C^{\perp}_1 = 20$ $\mu F/cm^2$; $\Gamma^{\perp}_m = 6\cdot10^{-10}$ mol/cm^2. Die berechneten

Potentialabhängigkeiten der freien Adsorptionsenthalpie finden sich in Abbn. 30a und 30c. Für zunehmendes $\gamma_N^{\perp}$ nimmt auch $|\Delta G_{ad}^{\perp}|$ zu und $\varepsilon_m^{\perp}$ verschiebt sich zu kathodischen Potentialen. Das Entsprechende gilt für abnehmendes γ_N'', außer daß die Verschiebung zu positiven Potentialen erfolgt. Die zusätzlich mit angegebenen Potentialabhängigkeiten für die Elektrosorptionswertigkeit (Abbn. 30b und 30d) stellen parallele Geraden dar, die Linearität ergibt sich aus den perfekten Parabeln für die Enthalpien. Das Potential maximaler Adsorption ε_m findet sich entsprechend Gl. (21)

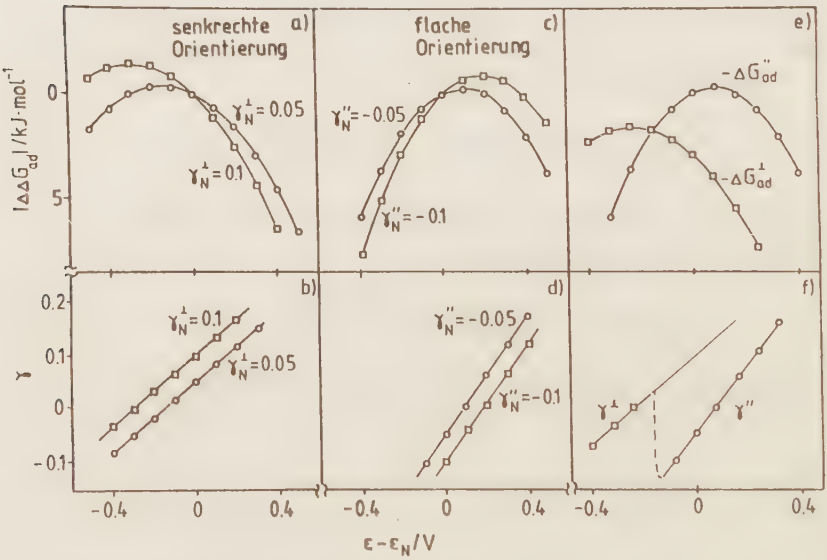


Abb. 30 Theoretische Abhängigkeit der Änderung der freien Adsorptionsenthalpie für senkrechte (a) und flache (c) Anordnung, sowie den sich daraus ergebenden Elektrosorptionswertigkeiten (b) und (d). Sich schneidende Parabeln der Adsorptionsenthalpie für senkrechte und flache Ausrichtung (e) und Potentialabhängigkeiten der Elektrosorptionswertigkeiten (f).

bei $\gamma = 0$. Abb. 30 zeigt deutlich den Einfluß eines zunehmenden Dipolmomentes m_S (l_S und $\nu \cdot \kappa_W$ seien konstant) und Ladungsüberganges λ'' ($\nu'' \kappa_W$ sei konstant); beide führen zu einer Zunahme von $|\Delta G_{ad}|$ und verschieben ϵ_m zu negativeren oder positiveren Potentialen. Reorientierungen werden dann zu beobachten sein, wenn sich beide Parabeln schneiden. Dies ist schematisch in Abb. 30e gezeigt, anodisch vom Schnittpunkt wird flache Orientierung eingenommen werden, kathodisch von ihm die senkrechte. In der Potentialabhängigkeit von γ wird sich dies als treppenartiger Sprung bemerkbar machen, Abb. 30f.

POTENTIALABHÄNGIGKEIT DER ADSORPTIONSENTHALPIE

Nach diesen theoretischen Betrachtungen sollen diese am experimentellen Material geprüft werden. Nachdem bereits die Adsorptionsenthalpie am Ladungsnullpunkt im Kap. II.4.2.4. behandelt wurde, verbleiben als weitere Fragen zur Potentialabhängigkeit der Enthalpie:

- wo im Koordinatensystem liegen die Enthalpieparabeln, bzw. wo ist das Potential der maximalen Adsorption ?
- wie groß ist die Öffnung der Parabeln und was determiniert sie ?

Sowohl die Zunahme von $|\Delta G_{ad}|$ als auch die Lage von ϵ_m war, wie oben dargelegt, eine Funktion von γ''_N bzw. $\gamma^{\perp}_N$. In Abb. 31 ist ϵ_m deshalb für beide Orientierungen gegen die Elektrosorptionswertigkeit aufgetragen. Nach Gl. (21) sollte für konstante Abnahme der Doppelschichtkapazität eine Gerade resultieren. Dies ist in Abb. 31b gut erfüllt, aus der Steigung folgt für $\Gamma^{\perp}_m = 6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 $C_0 - C^{\perp}_1 = 22$ µF/cm^2, ein in der Größenordnung vernünftiges Ergebnis. Im Falle der flachen Orientierung können in etwa zwei Bereiche unterschieden werden, einen flacheren für $\epsilon''_m > 0.1$ V, der eine Kapazitätserniedrigung von 10 µF/cm^2 bringt und einen steileren mit $C_0 - C''_1 = 15$ µF/cm^2 ($\Gamma'' = 3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 für beide). Soweit zur Positionierung der Parabeln.

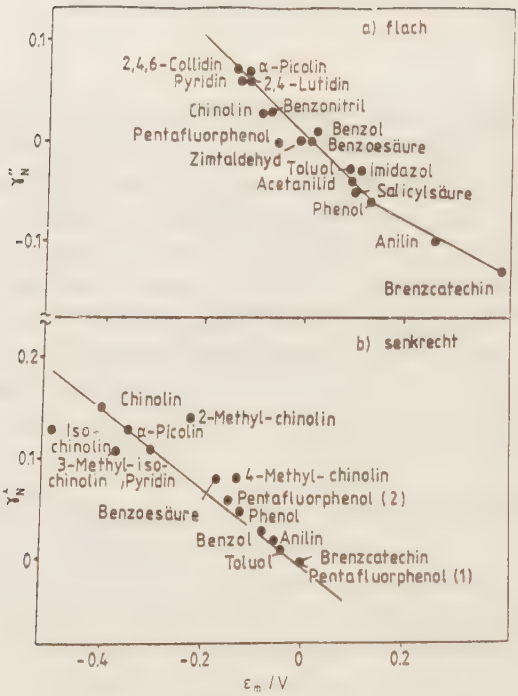


Abb. 31 Korrelation der Elektrosorptionswertigkeit am Ladungsnullpunkt mit dem Potential der maximalen Adsorption für (a) flache und (b) senkrechte Orientierung, Daten von Tab. 2 und 3.

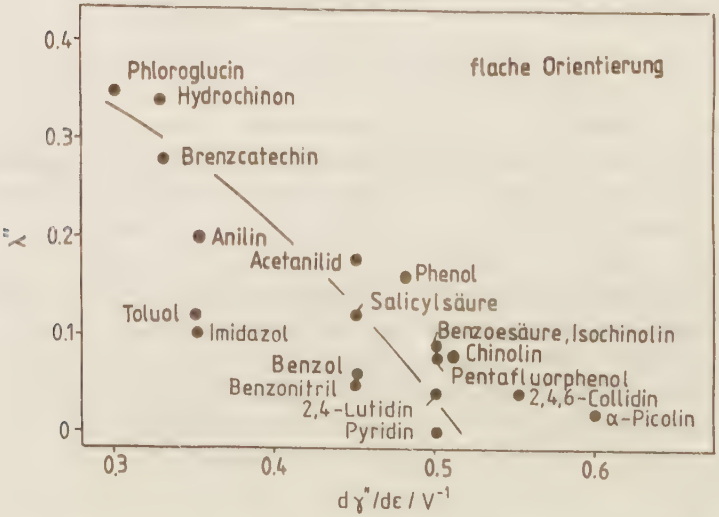


Abb. 32 Korrelation des Ladungsübergangskoeffizienten mit der Steigung der Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit für flache Anordnung, Daten von Tab.

Bleibt die Frage nach der Parabelöffnung, welche sich nach Gl. (13) in der Potentialabhängigkeit von γ widerspiegeln sollte. Da diese für die senkrechte Fraktion wegen des in etwa gleichen Quotienten $(C_0-C_1^{\perp})/\Gamma_m^{\perp}$ gleich sein sollte, ist eine Diskussion der Parabelöffnung nur für flache Orientierung nötig. Wie in Kap. II.4.3. bereits dargelegt, bewirkt der Ladungsübergang eine Veringerung der Steigung von γ''/ε . Deshalb ist in Abb. 32 der Ladungsübergangskoeffizient gegen die Steigung der Potentialabhängigkeit von γ'' aufgetragen. Tatsächlich wird die Steigung mit zunehmendem λ'' kleiner, der quadratische Einfluß des elektrischen Feldes nimmt ab, der lineare Term der Gl. (71) wird dominant. Bei sehr starkem Ladungsübergang sollte die Kapazität gegenüber der Grundlösung erhöht werden, was wiederum negatives $d\gamma''/d\varepsilon$ impliziert.
Im folgenden sollen nun einige Substanzen im Detail diskutiert werden.

SPEZIELLE BEISPIELE

a) α-Picolin
In der Potentialabhängigkeit von γ ereignet sich bei α-Picolin bei geringen Oberflächenkonzentrationen ein stufenartiger Sprung bei ≈ -0.4 V, Abb. 33a. Mit Hilfe der Langmuir-Isotherme wurden Adsorptionsenthalpien mit $\Gamma_m''= 3.3\ 10^{-10}$, $\Gamma_m^{\perp}= 6.3\cdot10^{-10}$ mol/cm^2 berechnet, ihre Potentialabhängigkeit zeigt Abb. 33b. Der Orientierungswechsel wird nun verständlich, für negativere Potentiale als das am Schnittpunkt wird $|\Delta G_{ad}''|$ kleiner als $|\Delta G_{ad}^{\perp}|$, was einen Übergang zu senkrechter Ausrichtung zur Folge hat. Zusätzlich ist die Elektrosorptionswertigkeit für $\Gamma = 4\cdot10^{-10}$mol/cm^2 angegeben, die Zunahme von $|\Delta G_{ad}^{\perp}|$ gegenüber der geringeren Oberflächenkonzentration ist auf attraktive Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle zurückzuführen.

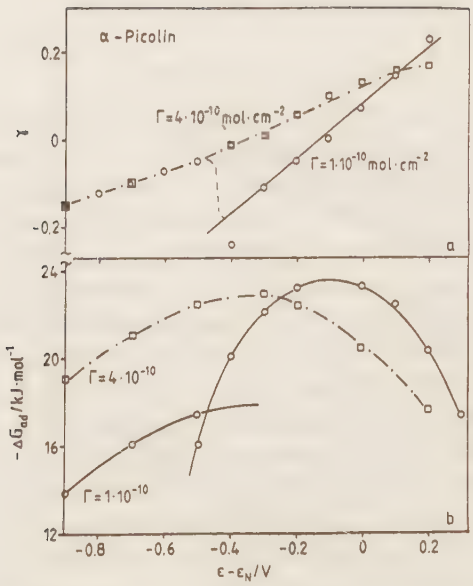


Abb. 33 Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit (a) und der freien Adsorptionsenthalpie (b) für α-Picolin bei angegebenen Oberflächenkonzentrationen.

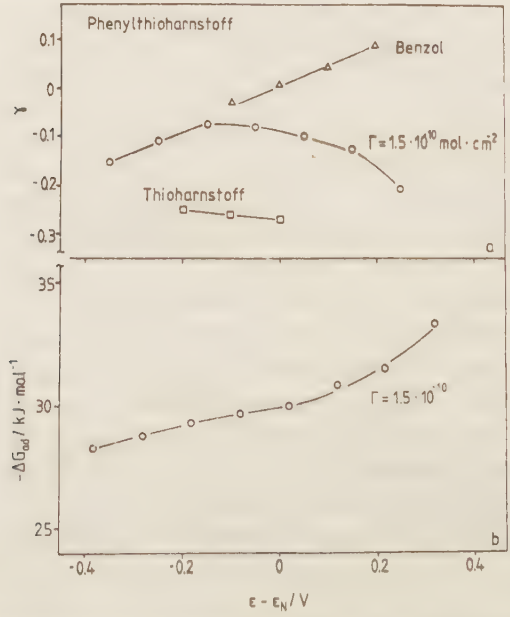


Abb. 34 Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit (a) und der freien Adsorptionsenthalpie (b) für Phenylthioharnstoff bei angegebener Oberflächenkonzentration. Potentialabhängigkeit von γ für Benzol und Thioharnstoff zum Vergleich.

b) Phenylthioharnstoff

Im Gegensatz zum relativ scharfen Orientierungswechsel beim Pyridinderivat, vollzieht sich der Übergang beim Phenylthioharnstoff über einen etwas breiteren Potentialbereich. Wie schon in Kap. II.4.2.1. angedeutet, dreht sich das Molekül derart, daß bei negativen Potentialen der Benzolring flach auf dem Metall liegt, während bei positiven Ladungen der Schwefel zum Quecksilber, analog zum Thioharnstoff, angeordnet ist. Die Potentialabhängigkeit zeigt Abb. 34a, die Steigung ($0.4\ V^{-1}$) bei Potentialen < -0.1 V ist ähnlich der des zusätzlich mit angegebenen Benzols. Bei positiveren Potentialen wird die Steigung des Harnstoffderivats negativ und kompatibel mit der des ebenfalls in Abb. 34a angegebenen Thioharnstoffs ($-\ 0.1\ V^{-1}$), mit dominierendem Beitrag von λ zu γ_N. Der zur Berechnung der Adsorptionsenthalpie nötige Wert für den Bedeckungsgrad wurde mit dem für jedes Potential verschiedenen maximalen Wert der Oberflächenkonzentration berechnet. Abb. 34b zeigt das Ergebnis; die sich bei negativen Potentialen andeutende parabelförmige Abhängigkeit wird bei positiven Potentialen durch eine stete Zunahme von $|\Delta G_{ad}|$ abgelöst. Die daraus bestimmten Werte für γ zeigen sehr gute Übereinstimmung mit jenen der Abb. 34a.

c) Anilin

In Kap. II.4.2.1. wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Potential der Quecksilberelektrode auch die Ausrichtung des Anilins an der Phasengrenze determiniert. Auch die Schwierigkeiten der γ-Bestimmung wurden bereits angedeutet. Abb. 35a zeigt infolgedessen die Potentialabhängigkeit erst für eine relativ große Oberflächenkonzentration, $\Gamma = 2.6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2; ΔG_{ad} wurde mit $\Gamma_m^{\shortparallel} = 3.3 \cdot 10^{-10}$ und $\Gamma_m^{\perp} = 5.9 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 berechnet, Abb. 35b. In Relation zum Picolin verschiebt sich aufgrund des kleineren Dipoltermes die Parabel der senkrechten Ausrichtung um etwa 0.3 V ins anodische. Da der Ladungsübergang für Anilin größer ist als für den Heterocyclus, verschiebt sich die Parabel der

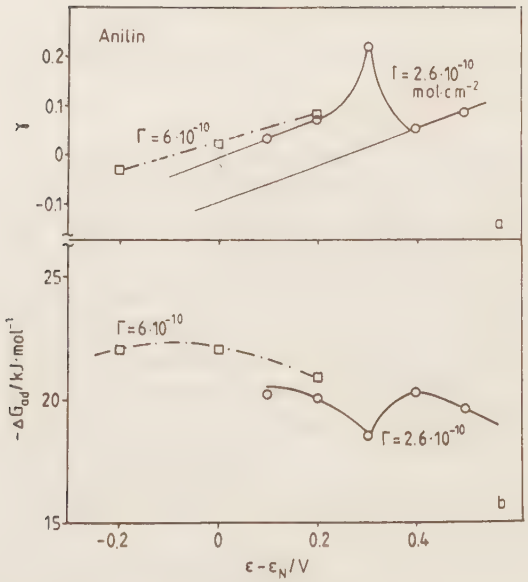


Abb. 35 Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit (a) und der freien Adsorptionsenthalpie (b) für Anilin bei angegebenen Oberflächenkonzentrationen

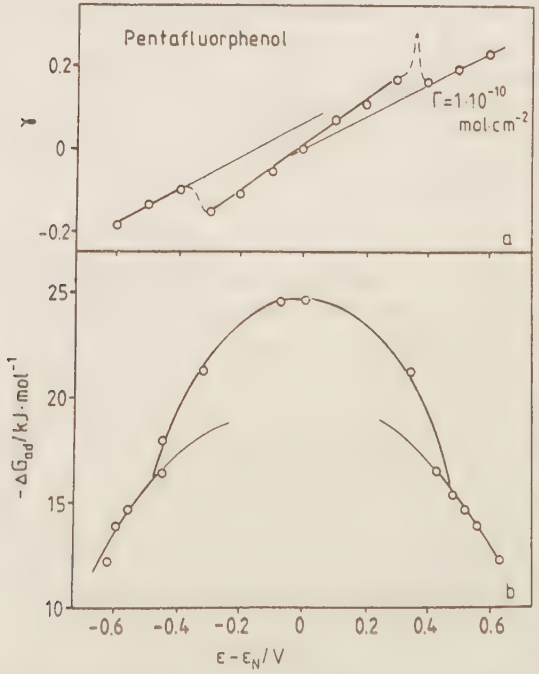


Abb. 36 Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit (a) und der freien Adsorptionsenthalpie (b) für Pentafluorphenol bei angegebener Oberflächenkonzentration.

flachen Anordnung ebenfalls um 0.4 V nach rechts. Das Transitionspotential müßte also in etwa zwischen -0.2 und 0.0 V liegen. Tatsächlich liegt der Übergang jedoch bei positiven Potentialen, 0.3 V. Überraschenderweise sind die Adsorptionsenthalpien für flache Anordnung auch relativ klein. Eine zugegebenermaßen spekulative Erklärung könnte darin bestehen, daß aufgrund des Ladungsübergangs und den somit partiell positiv geladenen Anilinmolekülen eine mit steigendem Bedeckungsgrad zunehmende Abstoßung auftritt, welche die $|\Delta G''_{ad}|$-Werte verringert. Damit ergäben sich für Oberflächenkonzetrationen $\Gamma < 2.6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 in Abb. 35b nach oben verschobene Parabeln, welche jene der senkrechten Orientierung bei kathodischeren Potentialen schneiden würden. Dies wird gestützt durch den Befund, daß sich die Umorientierungspeaks in der Kapazität mit wachsender Anilinkonzentration zu anodischen Potentialen verschieben.

d) Pentafluorphenol

Als letzte Substanz soll Pentafluorphenol diskutiert werden, da diese Substanz offensichtlich zwei Umorientierungen ausführt. Wie in Abb. 36a zu sehen, erfolgt die eine bei etwa 0.5 V, die andere bei -0.5 V. In Übereinstimmung mit B.B.Damaskin wird im mittleren Potentialbereich auf flache Anordnung geschlossen, der Ladungsübergang ist relativ zu Phenol geringer, was wegen der Substitution von H durch F erklärbar ist. Der Orientierungswechsel bei negativem Potential ist aus dem experimentellen Material nicht vollkommen sicher, aber doch wahrscheinlich. Leider fand sich in der Literatur kein Dipolmoment, zur Abschätzung des Dipoltermes diente das Moment von p-Fluorphenol. Für eine Ausrichtung mit der OH-Gruppe zum Elektrolyten folgt $\kappa_S^{\perp,1} \cos\varphi = -0.04$, also ein Dipolterm, der nur durch das Moment des Halogens bestimmt ist; der Dipolterm für Phenol ergab sich zu null. Mit der Addition der Wasserdesorption sollte $\gamma_N^{\perp,1}$ in etwa null sein. Eine um 180° gedrehte Orientierung, welche bei negativen

Potentialen präferiert werden sollte, ergibt theoretisch $\gamma_N^{+,2} = 0.06$. Aus Abb. 36a folgt, daß durch Interpolation der Potentialabhängigkeiten eben diese theoretischen Werte erreicht werden. Die Steigungen von 0.35 bzw. 0.4 V^{-1} passen zu der des senkrecht adsorbierten Phenols, 0.4 V^{-1}. Es soll allerdings auch nicht verschwiegen werden, daß der γ_N-Wert für höhere Oberflächenkonzentrationen ($\gamma_N = -0.07$) schwerlich interpretiert werden kann. Da das Molekül zu Mehrschichtenadsorption neigt, sind höhere Assoziate untereinander, sowie mit Wasser, wahrscheinlich.

II.4.4.2. ÄNDERUNG DER ORIENTIERUNG MIT DER OBERFLÄCHENKONZENTRATION

Am Ende der Analyse der Elektrosorption aromatischer Verbindungen wird das Potential konstant gehalten und die Oberflächenkonzentration variiert. Anstelle der Adsorptionsenthalpie wird nun das Produkt $\Delta G_{ad} \cdot \Gamma$ betrachtet, da dies der Gesamtenergie entspricht. ΔG_{ad} wird wieder für beide Orientierungen berechnet; idealerweise ergeben sich bei einer Auftragung $\Delta G_{ad} \cdot \Gamma = f(\Gamma)$ zwei Geraden mit Ursprung im Nullpunkt des Koordinatensystems. Umorientierung von flach nach senkrecht wird auftreten, wenn $|\Gamma_m^{\perp} \Delta G_{ad}^{\perp}| > |\Gamma_m'' \Delta G_{ad}''|$. In Abb. 37 sind die Werte für Phenol bei 0.2 V angegeben. Die der senkrechten Anordnung liegen dabei ungefähr auf einer Geraden (a = 0), die $\Delta G_{ad}''$ -Werte weichen dagegen vom idealen Verhalten ab, sie zeigen abstoßendes Verhalten und können durch eine Parabel mit dem Frumkin´schen Parameter a =-1.0 angepaßt werden. Bei $\Gamma > 3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 vollzieht sich der in Kap. II.4.1. diskutierte Übergang zu senkrechter Anordnung.

Viel Arbeit, namentlich von der russischen Schule /2/, ist auf Bestimmungsmethoden von a verwandt worden. Typisch für Aromaten ist abstoßendes Verhalten bei positiven und anziehendes bei negativen Potentialen. Im Gegensatz zu den meisten Originalarbeiten wurde a separat für beide Orientierungen bestimmt. Dabei ergibt sich, daß a eine Funktion von λ'' ist; je größer λ'', desto größer a, umso stärker also die Abstoßung. In einem einfachen Modell wurde die Abstoßungsenergie U, hervorgerufen durch Ladungsübergang, berechnet:

$$U_i = \frac{1}{2} \frac{e_o^2 \lambda^2 A N_L}{4\pi D_{or} D_o r_i} = -RT 2a\theta \qquad (75)$$

$$U = U_1 + U_2 = \frac{1}{2} \frac{e_o^2 \lambda^2 A N_L 1.575}{4\pi D_{or} D_o r_1} \qquad (76)$$

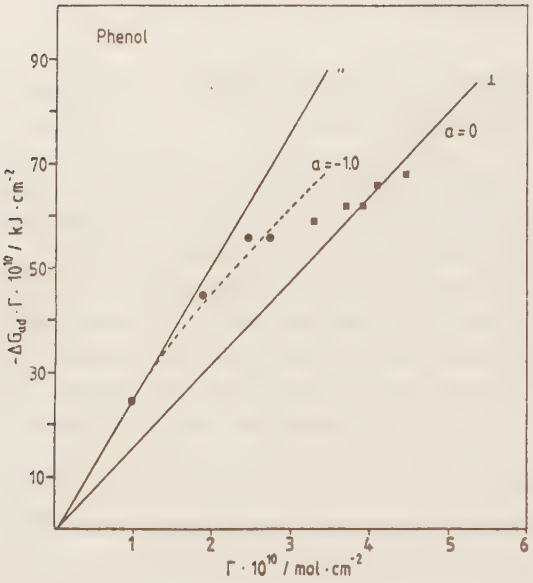


Abb. 37 Oberflächenenergie $\Delta G_{ad} \cdot \Gamma$ als Funktion der Oberflächenkonzentration für flach und senkrecht ausgerichtetes Phenol, ε = 0.2 V, Daten von /71/.

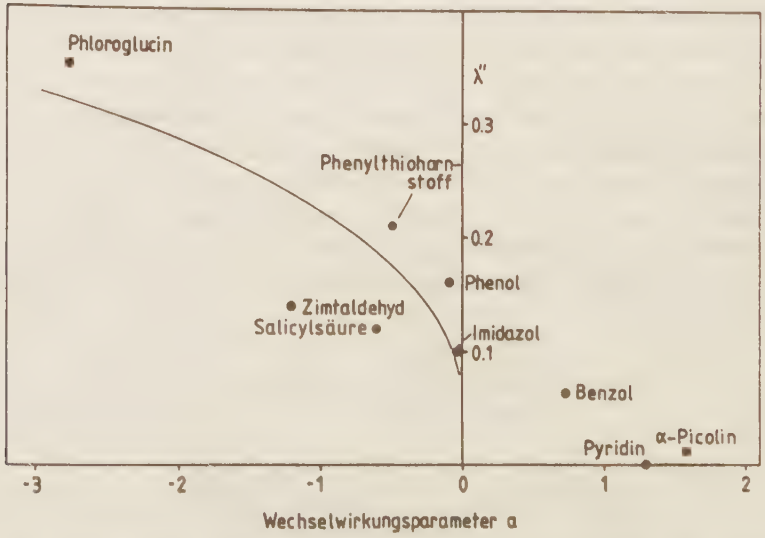


Abb. 38 Korrelation des Ladungsübergangskoeffizienten mit dem Wechselwirkungsparameter nach Frumkin. Parabel berechnet nach Gl. (75) für $\Gamma = 10^{-10}$ mol/cm^2 und um 0.07 korrigiertem χ''.

Als Beispiel wurde Phloroglucin gewählt, welches als kreisförmiges Molekül mit einem reduzierten Durchmesser von 0.4 nm behandelt wurde, da sich die partielle positive Ladung nur auf dem Benzolring befindet. Innerhalb einer hexagonalen Symmetrie besetzen diese Scheiben die Zentren von Sechsecken, deren Fläche F natürlich von der Oberflächenkonzentration abhängt, $F = 1/\Gamma N_L$. Die Coulomb--Abstoßung wurde als Summe des Anteils von den nächsten (U_1) und übernächsten Nachbarn (U_2) berechnet. Ihre Anzahl A beträgt beide Male sechs. Die Entfernungen r wurden aus geometrischen Überlegungen ermittelt, D_{or} zu 6 angenommen. Nach Gl. (75) folgt somit eine quadratische Abhängigkeit von a vom Ladungsübergangskoeffizienten. Eine mit beginnendem Ladungsübergang einsetzende Abstoßung findet nach Abb. 38 allerdings nicht statt. Offenbar wird ein gewisser attraktiver Offset erst ab $\lambda'' = 0.07$ neutralisiert und zu höheren λ''-Werten hin zu abstoßendem Charakter überkompensiert. In Abb. 39 ist $\Delta G''_{ad} \cdot \Gamma$ für Phloroglucin angegeben. Die Gerade entspricht dem idealen Langmuir-Fall, die berechnete Abstoßenergie mit $\lambda''(\text{korr}) = \lambda'' - 0.07$ korreliert sehr gut mit der Abnahme von $|\Delta G''_{ad} \cdot \Gamma|$. Zusammenfassend kann man sagen, daß Abbildungen vom Typ der Abbn. 37 und 39 den Wechsel in der Orientierung sinnvoll erklären. Darüberhinaus ergibt sich aus der Verknüpfung des Ladungsübergangskoeffizienten mit dem Parameter a eine neue Interpretation des stark abstoßenden Verhaltens bei positiven Potentialen.

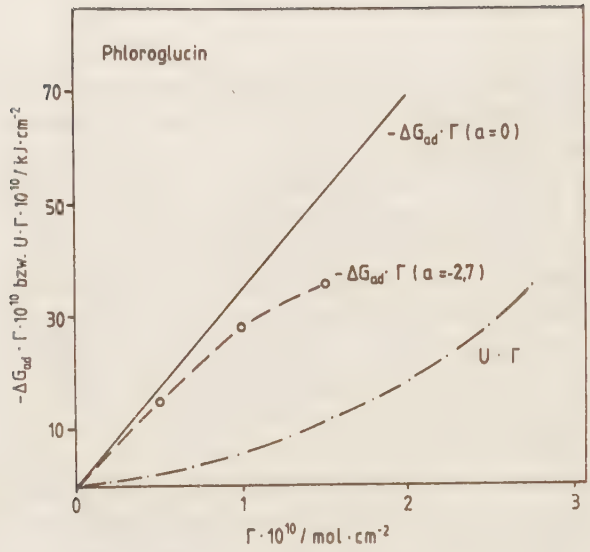


Abb. 39 Oberflächenenergie $\Delta G_{ad}\cdot\Gamma$ als Funktion der Oberflächenkonzentration für Phloroglucin sowie nach Gl. (75) berechnete Abstoßenergie $U\cdot\Gamma$, Daten von /92/.

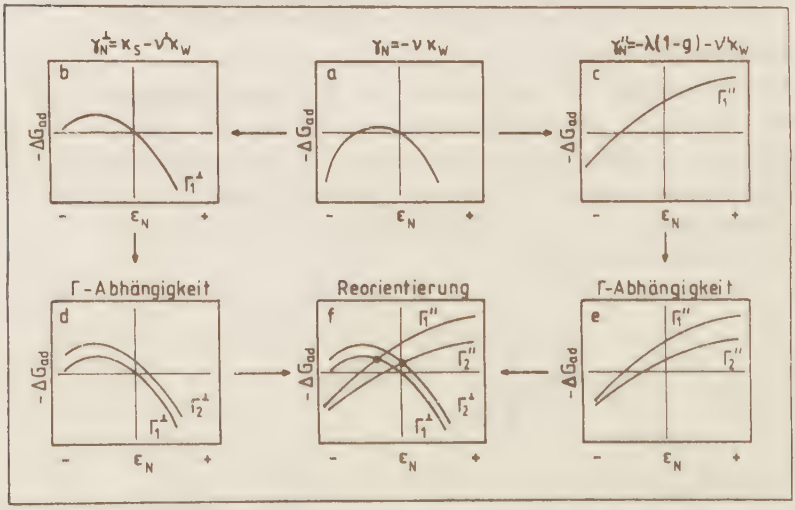


Abb. 40 Potentialabhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpie für den Fall (a) reiner Wasserdesorption, (b) mit Dipolanteil des Adsorbates und (c) mit Anteil des Ladungsübergangskoeffizienten. Zusätzliche Abhängigkeit mit anziehender (d) und abstoßender (e) Wechselwirkung für (b) und (c). (f) zur Erklärung einer Umorientierung.

II.4.5 ZUSAMMENFASSUNG

Am Ende der theoretischen Analyse soll noch einmal aufgezeichnet werden, welche Voraussagen über das Adsorptionsverhalten einer Substanz nun möglich sind. Steht das Dipolmoment des Adsorbates senkrecht zum Feld bzw. besitzt die Molekel gar keines und tritt kein Ladungsübergang auf, so ist γ_N nach Gl. (38) nur durch den Wasserdesorptionsanteil gegeben. Die freie Adsorptionsenthalpie am Ladungsnullpunkt wird nach Abb. 26 durch die Löslichkeit determiniert; es ergab sich eine direkte Proportionalität zwischen Adsorptions- und Lösungsenthalpie. Setzt man für senkrechte Anordnung nach Abb. 31 $C_0 - C_1^{\perp} = 22\ \mu F/cm^2$ und $\Gamma = 6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2, folgt für das Potential maximaler Adsorption $\varepsilon_m = -0.08$ V, mit $\gamma_N^{\perp} = 0.03$. Mit der vereinfachten Näherung einer linearen Abnahme der Kapazität mit der Oberflächenkonzentration ergibt sich ferner $d\gamma^{\perp}/d\varepsilon = 0.4\ V^{-1}$. In Abb. 40a ist die Potentialabhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpie skizziert.

Besitzt das Molekül ein Dipolmoment, berechnet sich $\gamma_N^{\perp}$ mit z.B. $\kappa_S = 0.07$ und gleichem Wasserdesorptionsanteil zu 0.1. Die Adsorptionsenthalpie am Ladungsnullpunkt bleibt gegenüber Abb. 40a gleich, das Maximum verschiebt sich hingegen zu kathodischeren Potentialen, $\varepsilon_m = -0.26$ V. Aufgrund des Dipolanteiles ergibt sich die Differenz der Adsorptionsenthalpie bei ε_N und ε_m zu 1.5 kJ/mol, Abb. 40b. Eine um 180° gedrehte Orientierung ergäbe eine maximale Adsorption bei positiven Potentialen.

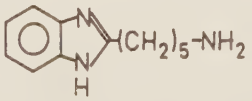
Anders sind die Verhältnisse bei aromatischen Verbindungen, wenn Ladungsübergang auftritt. Da nach Abb. 21 nur $\lambda'' > 0$ zu diskutieren ist, ergibt sich deshalb eine Verschiebung der Parabel von Abb. 40a zu positiven Potentialen, für z.B. $\gamma_N'' = -0.1$ und $C_0 - C_1'' = 10\ \mu F/cm^2$ (Abb. 31) folgt $\lambda'' = 0.21$ und $\varepsilon_m = 0.29$ V. Die Adsorptionsenthalpie bei ε_N wird aufgrund der Chemisorption negativer, aus Abb. 27 ergibt sich

$-\Delta G_{ad}+\Delta G_{Lsg}$ = -16 kJ/mol. Die Öffnung der Parabel der flachen Orientierung wie sie in Abb. 40c zu sehen ist, verringert sich, da sich die Abnahme der Kapazität mit Γ ebenfalls als eine Funktion von γ'' herausstellte. Nach Abb. 32 impliziert starker Ladungsübergang geringe Abnahme von C_D, somit geringe Steigung $d\gamma''/d\varepsilon$ und also größere Parabelöffnung.
Erhöht man im nächsten Schritt die aktuelle Oberflächenkonzentration Γ_1 zu einer zweiten Γ_2, beobachtet man für die senkrechte Anordnung meist anziehende Wechselwirkung, a > 1, Abb. 40d. Wie beim t-Butylamin in Abb. 12b gezeigt, ist a leicht potentialabhängig.
Anders wieder der flache Fall, hier weicht die Attraktion bei dominierendem Ladungsübergang der Repulsion; die Abhängigkeit von a vom λ''-Koeffizienten wurde in Abb. 38 gezeigt und mit Hilfe eines Modelles erklärt, Gl. (75).
In Abb. 40e ist die Konsequenz für die freie Adsorptionsenthalpie aufgetragen.
Diese stellt sich nunmehr als Fläche dar, $\Delta G_{ad} = f(\varepsilon,\Gamma)$. Bringt man die Koordinatensysteme beider Anordnungen zur Deckung, werden Umorientierungen verständlich. Für das gewählte Beispiel folgt aus Abb. 40f weiter, daß sich das Transitionspotential mit steigendem Γ zu anodischen Potentialen verschiebt. Derartige Änderungen der Ausrichtung sind natürlich nicht auf flach und senkrecht beschränkt, sie können auch zwischen zwei senkrechten Anordnungen auftreten, deren $\gamma_N^{\perp}$ und $\varepsilon_m^{\perp}$ sich unterscheiden.

II.5. DIE ADSORPTION VON 2-PENTYLAMINO-BENZIMIDAZOL (PAB)

II.5.1. EXPERIMENTELLES

Die Adsorption von 2-Pentylamino-benzimidazol (PAB) am Quecksilber wurde an einem Polarographen der Fa. EG&G (Modell 264A) und dem Polarographiestand (Modell 305) untersucht. Zur Messung der Doppelschichtkapazität mit Hilfe der Sinusspannungsmethode fand ferner ein Funktionsgenerator der Fa. EG&G (Modell 9473), ein Lock-in Verstärker der Fa. EG&G (Modell 5101) sowie ein XY-Schreiber der Fa. Hewlett-Packard (Modell 7046A) Verwendung. Das benutzte Quecksilber der Fa. Merck hatte p.a. Qualität, die Tropfenoberfläche wurde zu 0.012 cm^2 bestimmt. Die Bezugselektrode war eine $Ag/AgCl/Cl^-$ (1 N) Elektrode, 1M $NaClO_4$ diente als Leitelektrolyt (p.a., Fa. Merck). Die Messungen am Gold wurden mit einem Potentiostaten nach Schiller, einem Dreiecksgenerator der Fa. Wenking (Modell VSG 72) sowie oben erwähntem Lock-in Verstärker, Sinusgenerator und XY Schreiber durchgeführt. Details zur Messtechnik entnehme man /134/. Die Goldelektrode (99.99%) hatte eine Fläche von 0.25 cm^2 . Als Bezugselektrode diente eine Quecksilbersulfatelektrode, die Potentiale sind aber auf die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung (HESS) bezogen. Die Messungen wurden in stickstoffgespülten Lösungen von 1M $NaClO_4$ durchgeführt, ein zusätzlicher 0.1M Boratpuffer diente zur Aufrechterhaltung von pH 7.2. Das demineralisierte Wasser stammte aus einer Ionenaustauscheranlage der Fa. Millipore. PAB wurde freundlicherweise von der Bayer AG, Leverkusen zur Verfügung gestellt.



Die pK_B-Werte des Heterocyclus betragen 3.76 und

8.1; bei pH 7.2 ist die Aminogruppe der Seitenkette protoniert, während das Ringsystem neutral ist. Seine Sättigungskonzentration beträgt $2.7 \cdot 10^{-2}$ mol/l /135/.

II.5.2. ADSORPTION VON PAB AUF QUECKSILBER

Bestimmt man die Tropfzeit von frei aus einer Kapillare ausströmenden Quecksilber bei gegebenem Potential, so läßt sich daraus die Oberflächenspannung berechnen /41, 98, 136/. Dahingehende Versuche ergaben für den reinen Grundelektrolyten mit der Literatur übereinstimmende Ergebnisse. Das Potential des Ladungsnullpunktes konnte dabei zu -0.45 V bestimmt werden. Versuche, die Oberflächenspannung verschiedener inhibitorhaltiger Lösungen zu bestimmen, ergaben zwar Erniedrigungen derselben relativ zur Grundlösung, doch streuten die Werte infolge der geringen Tropfenlebensdauern beträchtlich. Um dennoch Adsorptionsdaten ermitteln zu können, wurde der Weg der Rückintegration beschritten /137/. Da nach Gl. (4) die zweite Ableitung der Oberflächenspannung nach dem Potential die Kapazität ergibt, kann man durch Rückintegration der Kapazitäts-Potentialkurve zunächst die Ladungs-Potentialkurve erhalten:

$$q_m - q_m^* = \int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon} C_{ad}\, d\varepsilon \qquad (77)$$

und bei Integration dieser sodann die Oberflächenspannungs--Potentialkurve:

$$\sigma - \sigma^* = -\int_{\varepsilon^*}^{\varepsilon} q_m\, d\varepsilon \qquad (78)$$

Unbedingte Voraussetzung ist allerdings, daß man zumindest bei einem Potential die Ladung q_m^* bzw. die Oberflächenspannung σ^* kennen muß. Diese sind dann mit der des Grundelektrolyten gleich, wenn die Kapazitätskurven der inhibitorhaltigen Lösungen nach erfolgter Desorption den gleichen Verlauf wie die Grundkurve zeigen. Abb. 41 demonstriert, daß dies für verschiedene PAB-Konzentrationen nicht ganz erfüllt ist; erst bei Interpolation schneiden sich die Kurven bei -1.2 V. Dies gilt nicht für die 0.01M Lösung, infolge dessen kann diese Kapazitätskurve nicht berücksichtigt werden. Das bestimmte Potential des Ladungsnullpunktes zeigt gute Übereinstimmung mit der

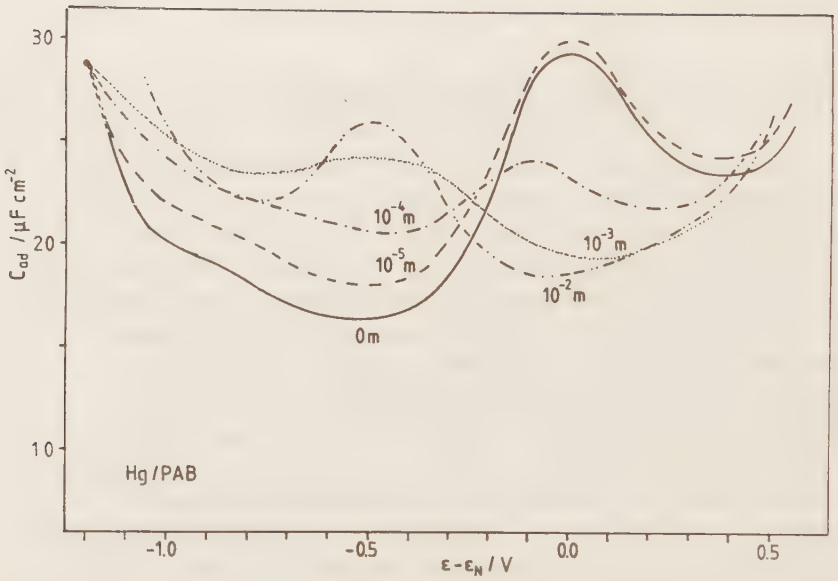


Abb. 41 Potentialabhängigkeit der Adsorptionskapazität einer Quecksilberelektrode bei angegebenen Konzentrationen an PAB, pH = 7.2, 100 Hz, 5 mV/s.

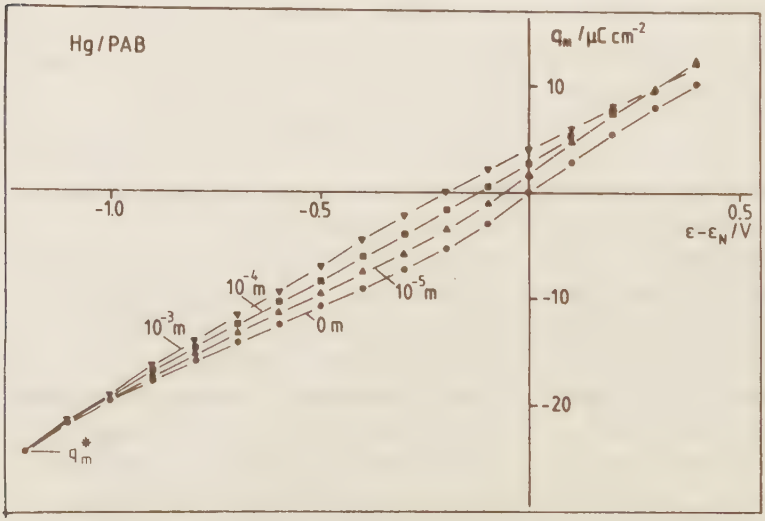


Abb. 42 Potentialabhängigkeit der Metalladung einer Quecksilberelektrode bei angegebenen Konzentrationen an PAB, Daten von Abb. 41.

Literatur /138/ und diente als Startpunkt für die Rückintegration der Kurve des Grundelektrolyten bis -1.2 V. Die Ladung bei diesem Potential war dann Ausgangsladung für die Ladungs-Potentialkurven der inhibitorhaltigen Lösungen. Abb. 42 gibt das Ergebnis, deutlich zeigt sich eine Verschiebung des Ladungsnullpunktes zu negativen Potentialen. Integration der Grundkurve erbringt die Oberflächenspannung am Ausgangspotential. Abb. 43 zeigt die für die verschiedenen Lösungen bestimmte Potentialabhängigkeit der Oberflächenspannung nach Gl. (78). Deutlich ist das spezifische Verhalten aromatischer und heterocyclischer Verbindungen, nämlich starke Adsorption bei anodischen Potentialen, erkennbar. Mit Hilfe der Gibbs-Isothermen (Gl. (6)) wurden Oberflächenkonzentrationen ermittelt, ihre Potentialabhängigkeit zeigt Abb. 44. Der maximale Wert beträgt $3.2 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 , was deutlich auf flache Orientierung weist, ein Orientierungswechsel zu senkrechter Anordnung ist auszuschließen. Mit einer Molekülfläche des reinen Ringsystems von 0.47 nm^2 berechnet sich die maximale Konzentration zu $3.5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2. Analog zu den Abbn. 7 und 16 dient Abb. 45 zur Bestimmung der Elektrosorptionswertigkeit. Aus Abb. 45 folgt für den Ladungsnullpunkt eine minimale Doppelschichtkapazität von etwa 15 µF/cm^2; ein Wert, der ebenfalls auf flache Ausrichtung verweist.

Die Potentialabhängigkeit von γ ist in Abb. 46 gegeben, der Wert von 0.4 V^{-1} liegt im Erwartungsbereich, $\gamma_N = -0.1$ deutet auf starken Ladungsübergang. Berücksichtigt man den Wasserdesorptionsanteil, so folgt $\lambda'' = 0.18$. Leider fand sich in der Literatur nur das Ionisierungspotential von 2-Methyl-benzimidazol (8.8 eV) /139/, ein Wert in der Größenordnung des Phenols (8.6 eV), welches $\lambda'' = 0.16$ ergab. Der Koeffizient für PAB mag also etwas überbestimmt sein, liegt aber dennoch gut im erwarteten Bereich.

Die nach Gl. (16) berechneten Adsorptionsenthalpien sind in Abb. 47 gezeigt. Die gestrichelt gezeichnete Linie

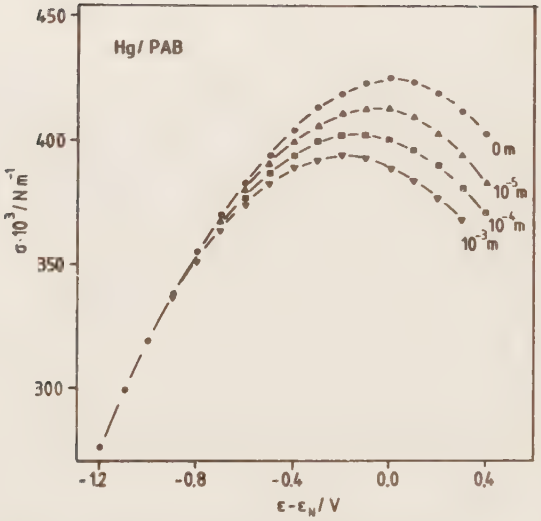


Abb. 43 Potentialabhängigkeit der Oberflächenspannung einer Quecksilberelektrode bei angegebenen Konzentrationen an PAB, Daten von Abb. 42.

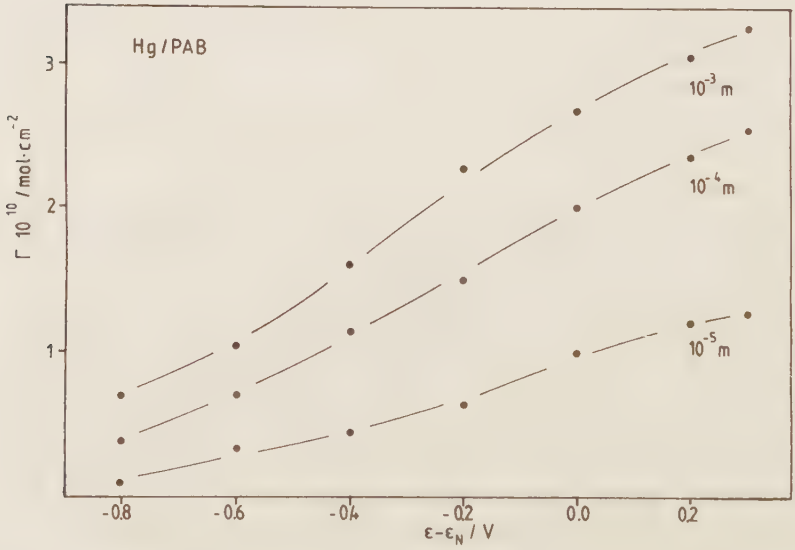


Abb. 44 Potentialabhängigkeit der Oberflächenkonzentration an PAB bei angegebenen Konzentrationen.

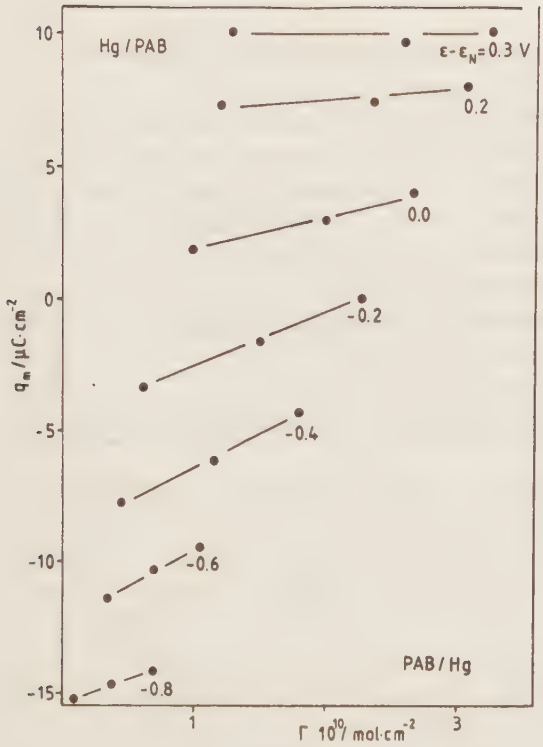


Abb. 45 Abhängigkeit der Metalladung von der Oberflächenkonzentration an PAB bei angegebenen Potentialen.

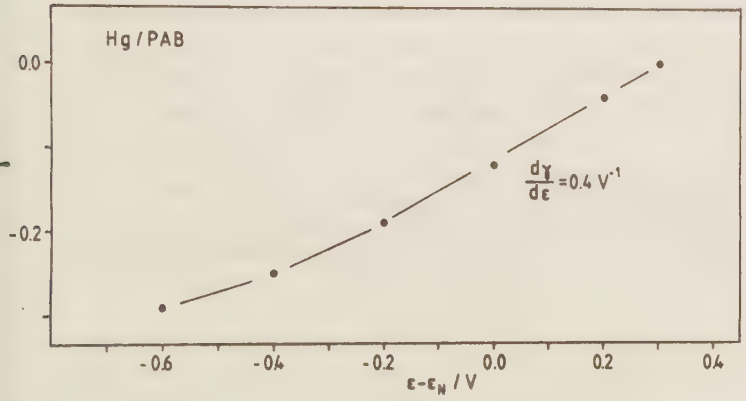


Abb. 46 Potentialabhängigkeit der Elektrosorptionswertigkeit von PAB, Daten von Abb. 45.

entspricht in etwa der Potentialabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie für $\Gamma = 0.7 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2. Die Enthalpien sind auffallend stark negativ, sie erklären sich nach Kap. II.4.2.4. aus dem Zusammenspiel der relativ schlechten Löslichkeit (Lösungsenthalpie: 18.9 kJ/mol) und dem Anteil der π-Bindung ($-\Delta G_{ad} + \Delta G_{Lsg} = -17.6$ kJ/mol). Zusammenfassend kann man sagen, daß sich die durch Rückintegration berechneten Adsorptionsdaten des PAB sehr gut mit den für die flache Anordnung gefundenen Zusammenhängen erklären lassen.

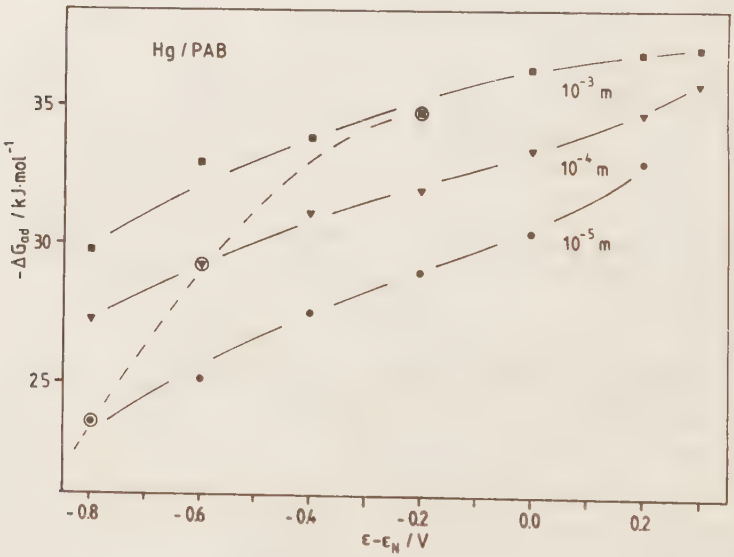


Abb. 47 Potentialabhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpie von PAB bei angegebenen Konzentrationen (durchgezogene Linien), bei konstanter Oberflächenkonzentration $0.7 \cdot 10^{-10}$ mol/cm^2 (gestrichelte Linie).

II.5.3. ADSORPTION VON PAB AUF GOLD

Der Inhalt dieses Kapitels wurde in /140/ veröffentlicht. Im Gegensatz zur Adsorption auf Quecksilber sind Adsorptionsmessungen von organischen Molekülen auf Festelektroden vergleichsweise selten. Dies hat unter anderem Ursache in Problemen mit der heterogenen Oberfläche, der allmählichen Cosorption bzw. Verdrängung durch Verunreinigungen oder Wasserstoff und Sauerstoff, veränderlicher Rauhigkeit sowie Schwierigkeiten in der Bestimmung des Ladungsnullpunktes. Einen Überblick über die verschiedenen Meßmöglichkeiten und untersuchten Systeme gibt /2, 141/.

Als zweites Elektrodenmaterial wurde Gold gewählt, da in einem relativ großen Potentialgebiet oxidfreies Metall vorliegt und die potentiodynamische Strom-Spannungskurve die Abwesenheit weiterer faraday'scher Prozesse zwischen 0.0 und 1.3 V anzeigt. Parallel wurde die Elektrodenkapazität gemessen, welche allerdings auch etwas von der Richtung des Durchlaufes und der Meßfrequenz abhing. Abb. 48 zeigt das Ergebnis für verschiedene Konzentrationen im anodischen Durchlauf bei einer Meßfrequenz von 1kHz. Die minimale Kapazität beträgt etwa 13 $\mu F/cm^2$, erneut Indiz für flache Anordnung. Weder beim anodischen, noch beim kathodischen Endpotential liegt vollständige Desorption des Inhibitors vor, so daß eine Rückintegration, wie sie kürzlich bei der Adsorption von Butanol auf Gold durchgeführt wurde /142/, nicht möglich ist. Als Auswertung bleibt deshalb nur das Modell der parallelen Kondensatoren:

$$C = C_{PAB}\,\Theta + (1-\Theta)\,C_W \qquad (79)$$

Der Bedeckungsgrad berechnet sich nach:

$$\Theta = \frac{C_W - C}{C_W - C_{PAB}} \qquad (80)$$

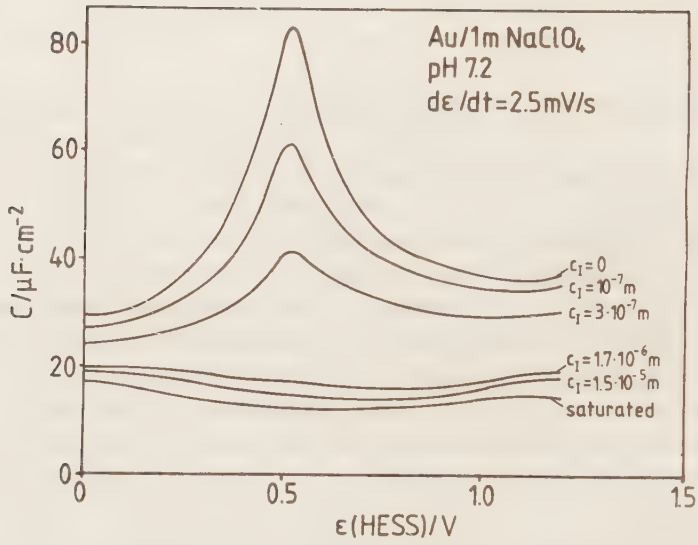


Abb. 48 Adsorptionskapazität einer Goldelektrode in Lösungen verschiedener PAB-Konzentrationen im anodischen Durchlauf, 1 kHz /140/.

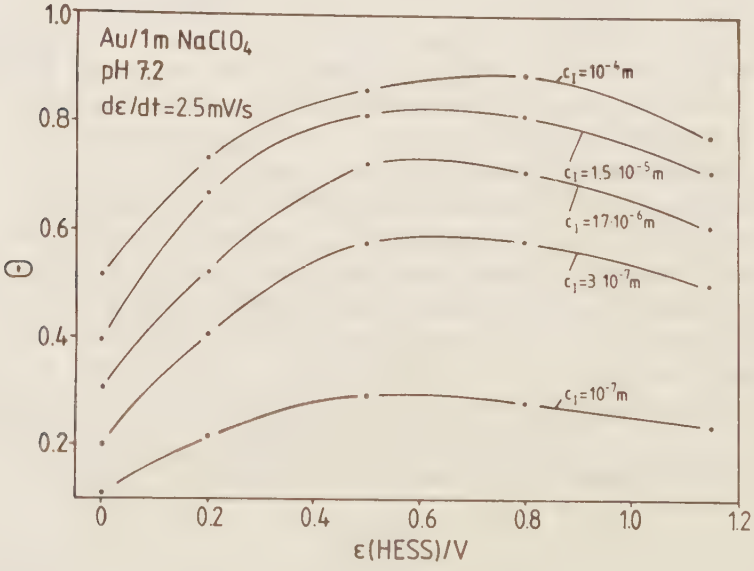


Abb. 49 Berechneter Bedeckungsgrad nach Gl. (80) aus den Kapazitätsdaten der Abb. 48 /140/.

Abb. 49 zeigt das Ergebnis; im Vergleich zum Quecksilber ist die Adsorption auf Gold wesentlich stärker, da bereits bei 10^{-7} M Lösungen Kapazitätserniedrigungen gemessen wurden. Es ergibt sich ein angedeuteter glockenartiger Verlauf, mit bevorzugter Adsorption bei anodischen Potentialen. Die für $\Theta = 0.7$ berechneten Adsorptionsenthalpien zeigt Abb. 50a. Diese sind um etwa 10 kJ/mol negativer als am Quecksilber, was durch eine positivere Adsorptionsenthalpie des Wassers auf Gold erklärt werden kann /143/. Die aus der Steigung bestimmte Elektrosorptionswertigkeit ist in Abb. 50b aufgetragen. Im Gegensatz zu den Daten am Quecksilber ist die Potentialabhängigkeit von γ schwierig zu interpretieren, die Steigung 1 V^{-1} bei $\varepsilon < 0.6$ V wird durch die gewohnte Steigung von 0.5 V^{-1} bei anodischen Potentialen abgelöst. Da

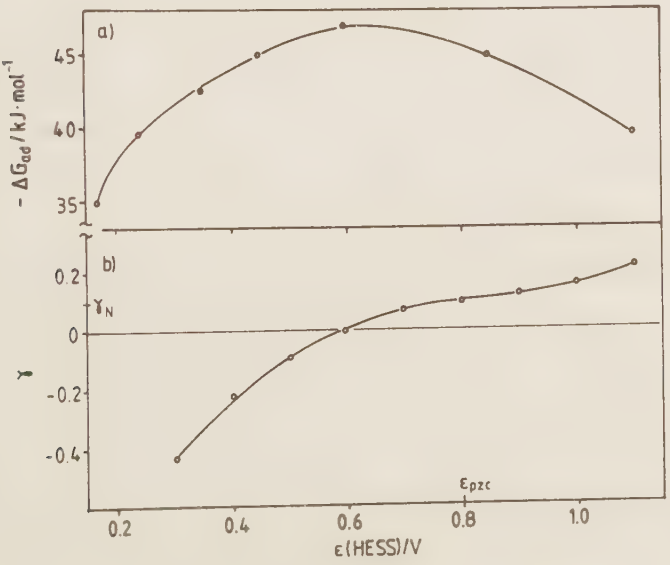


Abb. 50 Potentialabhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpie von PAB auf Gold (a) und der Elektrosorptionswertigkeit (b). γ berechnet aus Abb. 49 für $\Theta = 0.5$ /140/.

die Dipolorientierung des Wassers auf Gold am Ladungsnullpunkt null beträgt, reduziert sich die Interpretationsgleichung für γ_N:

$$\gamma_N = gz - \lambda''(1-g) = 0.1 \qquad (81)$$

Setzt man analog zu den Ergebnissen am Hg g.z null, würde ein kathodischer Ladungsübergang resultieren, ein ungewöhnliches Ergebnis. Eine zweite Interpretationsmöglichkeit bestände in einer Verdrängungsreaktion von zuvor spezifisch adsorbierten Anionen (Perchlorat und vor allem Borat). Ein γ_N(Anion) = -0.2 würde mit φ = -1 ein $\lambda''(1-g)$ = 0.1 implizieren, also wie beim Hg anodischer Ladungsübergang. Aus Gründen der Konsistenz scheint die zweite Interpretation von γ_N die wahrscheinlichere zu sein.

III. ELEKTROCHEMISCH INDUZIERTE POLYMERISATION VON PAB

III.1. EINLEITUNG

Mitte der siebziger Jahre setzte eine rasante Entwicklung der organischen Elektrochemie ein. Sie wurde ausgelöst durch Arbeiten, die eine gezielte Derivatisierung von oxidierten Oberflächen durch chemische Anbindung von Molekülen beschrieben /144/. So war es möglich, Redoxsysteme an die Elektrodenoberfläche anzuknüpfen; Elektronentransferreaktionen verlaufen somit ohne Diffusionsbeeinträchtigung. Dies zeigt sich in der potentiodynamischen Strom-Spannungskurve durch scharfe Oxidations- und Reduktionspeaks, deren Maxima beim gleichen Potential liegen /145/. Desweiteren konnten modifizierte Elektroden durch elektrochemisch induzierte Beschichtung mit makromolekularen Substanzen erhalten werden. Auch wurden die elektrochemischen Eigenschaften rein chemisch hergestellter Polymerschichten untersucht, welche durch bloßes Eintauchen der Elektrode in eine Lösung mit gelöstem makromolekularem Material und anschließendem Verdunsten des Lösungsmittels dargestellt wurden, dem sogenannten dip-coating.
Hier soll allerdings nur eine kurze Übersicht über die elektrochemisch hergestellten Polymerschichten gegeben werden, für die anderen Techniken sei auf die Übersichtsartikel verwiesen /146-148/.
Die Polypyrrol-Beschichtung ist die bis heute vor allem von A.F.Diaz und Mitarbeitern am detailliertesten untersuchte /149-151/. Ihre herausragende Eigenschaft ist dabei, daß sie eine Redoxkapazität besitzt und im oxidierten Zustand elektronisch leitfähig ist, während sie in der reduzierten Form isolierenden Charakter demonstriert. Dies konnte durch Untersuchungen von verschiedenen Elektronentransferreaktionen gezeigt werden, deren Gleichgewichtspotentiale im Potentialgebiet der oxidierten sowie der reduzierten Schicht liegen. Der Film sperrt den

Strom im letzten Fall allerdings nicht vollständig, eine um etwa den Faktor 100 gegenüber der blanken Elektrode verringerte Stromdichte wurde durch die Diffusion des Redoxsystems (hier Nitrobenzol) durch die Schicht zur Elektrode erklärt /151/.
Für die Reoxidation des Filmes ist zur Erhaltung der Elektroneutralität der Einbau von Gegenionen erforderlich. Da ihre Diffusionsgeschwindigkeit von ihrer Größe abhängt, hat eine Variation zu voluminösen Anionen (Tetraphenylborat) eine Verbreiterung der Peaks zur Folge. Durch Auswahl des Gegenions kann nicht nur die Leitfähigkeit verändert werden, vielmehr beeinflussen sie auch die Eigenschaften des Films wie Hydrophilie (groß bei z.B. Phenylsulfonaten), Flexibilität und Festigkeit /152/. Darüber hinaus kann die Leitfähigkeit durch Substitution am Pyrrol manipuliert werden, z.B. σ (Pyrrol) = 100 $Ohm^{-1}cm^{-1}$ und σ (N-Methyl-pyrrol) = 0.001 $Ohm^{-1}cm^{-1}$ /153/.
Nur zwei herausgegriffene Möglichkeiten der Anwendung des Polypyrrols ist seine Verwendung als Elektrode in sekundären Lithiumzellen /154/ oder als Schutzschicht auf Halbleitern zur Vermeidung von Photokorrosion der Photoanode /155, 156/. Neben dem Polythiophen und seinen Derivaten /157/ gilt das Interesse Polymerschichten, welche ein Redoxsystem durch chemische Bindung inkorporiert haben, z.B. Polyvinylferrocen /158,159/ oder Polyvinylpyridin, welches Metallionen über das freie Elektronenpaar des Stickstoffes koordinativ zu binden vermag /160/. Es ist ebenfalls möglich, elektrochemisch induzierte Polymerfilme aus wässrigen Lösungen von Benzolderivaten darzustellen, wie aus Phenol /161/ oder Anilin /162-164/.
2-Pentylamino-benzimidazol (PAB) ist ein wirksamer Inhibitor besonders für Buntmetalle (Preventol VPOC 2003). Die inhibierenden Eigenschaften des reinen Adsorbates auf die Metallkorrosion sind in /165-167/ beschrieben. In den folgenden Kapiteln wurden neben der Bildung des Polymeren von PAB (PPAB) vor allem die Eigenschaften der Schicht, also

ihr Einfluß auf verschiedene Redoxreaktionen untersucht. In einer Ergänzung früherer Arbeiten wurde PAB auch auf der oxidischen Deckschicht des passiven Nickels gebildet. Abb. 51 zeigt schematisch, daß verschiedene Konzentrationsprofile des organischen Materials in das Oxid denkbar sind. Neben ihrer Realisation steht ihr Nachweis mit der XP-Spektroskopie im Mittelpunkt von Kap. III.7.

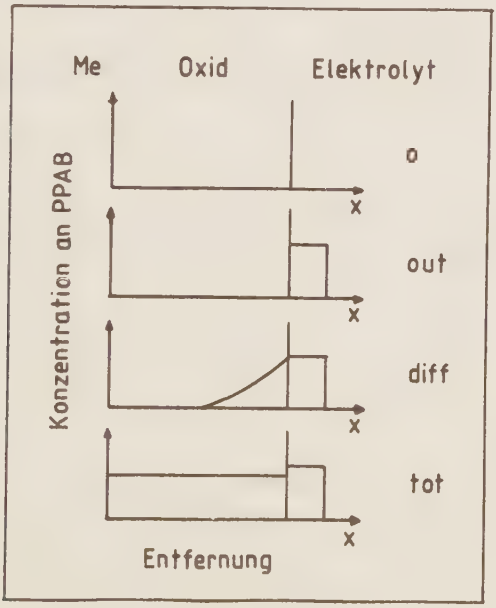


Abb. 51 Schematische Darstellung verschiedener denkbarer Konzentrationsprofile von PPAB in eine oxidische Deckschicht /140/.

III.2. EXPERIMENTELLES

Alle elektrochemischen Messungen wurden in Glaszellen aus Duran-Glas bei 25 C°durchgeführt. Als Potentiostat diente ein Wenking Potentioscan (Modell POS 73) und die in Kap. II.5.1 erwähnten Zusatzgeräte. Neben dem dort beschriebenen neutralen Grundelektrolyten diente 1 N H_2SO_4 als Leitelektrolyt bei pH 0.4. Die in Kap. III.4. bis III.6. benutzten Polymerfilme wurden durch Polarisierung einer Goldelektrode bei pH 7.2 in 10^{-2} M PAB-Lösung bei 1.8 V (HESS) für 25 min hergestellt. Dabei wurden Schichtdicken von 30 nm präpariert. Sodann wurde die Elektrode gespült und für weitere Experimente eingesetzt.
Die verwendete rotierende Scheibenelektrode war ein Eigenbau der Universität Bonn.
Die anorganischen Salze hatten p.a. Qualität (Fa. Merck).
Die XPS-Messungen von Kap. III.7. wurden im ESCAlab 5 der Fa. VG durchgeführt.

III.3. BILDUNG VON POLY-PENTYLAMINO-BENZIMIDAZOL (PPAB)

Der Inhalt dieses und der nächsten Kapitel wurde in /168/ veröffentlicht.
Nach den Kapazitätsdaten von Kap. II.5.3. sollte ein inhibierender Effekt des PAB bei Potentialen >1 V abnehmen, da der Heterocyclus desorbiert wird. Das Experiment am Gold in neutraler Lösung zeigt hingegen, daß dies nicht der Fall ist. Abb. 52a gibt die Zeitabhängigkeit des Stromes unter potentiostatischen Bedingungen über einen weiten Zeitbereich bei 1.7 V. Die zugrunde liegenden computergestützten Pulsprogramme wurden von M.M.Lohrengel und U.König entwickelt /169/. Nach der schnellen Oxidbildung innerhalb der ersten Mikrosekunden erfolgt eine Abnahme des Stromes nach 100 µs und weiteres Oxidwachstum. Die in Abb. 52b aufgezeichnete Ladung ergibt etwa 1.5 mC/cm^2, was einer Schichtdicke von etwa 1 nm Au_2O_3 entspricht. In Abb. 52c ist die Zeitabhängigkeit der Kapazität angegeben, ihre kontinuierliche Abnahme ist auf die Ausbildung der oxidischen Deckschicht zurückzuführen. Das System verhält sich anders, wenn sich PAB in Lösung befindet (10^{-3} M). Nach Abb. 52b ist die verbrauchte Ladung für Zeiten < 0.1 s zunächst kleiner, die Oxidbildung wird infolge adsorbierter PAB-Moleküle verlangsamt. Für größere Zeiten hingegen übersteigen Strom und somit Ladung die der reinen Goldelektrode, was die Oxidation des Inhibitors anzeigt. Aus dem Vergleich mit Pyrrol und Anilin wird eine Oxidation gemäß

$$n\,PAB \longrightarrow (PAB)_n + nH^+ + 2ne^- \qquad (82)$$

vermutet, die genaue Zusammensetzung des Filmes ist nicht bekannt.
Für die Oxidation von Imidazol wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen /170/:

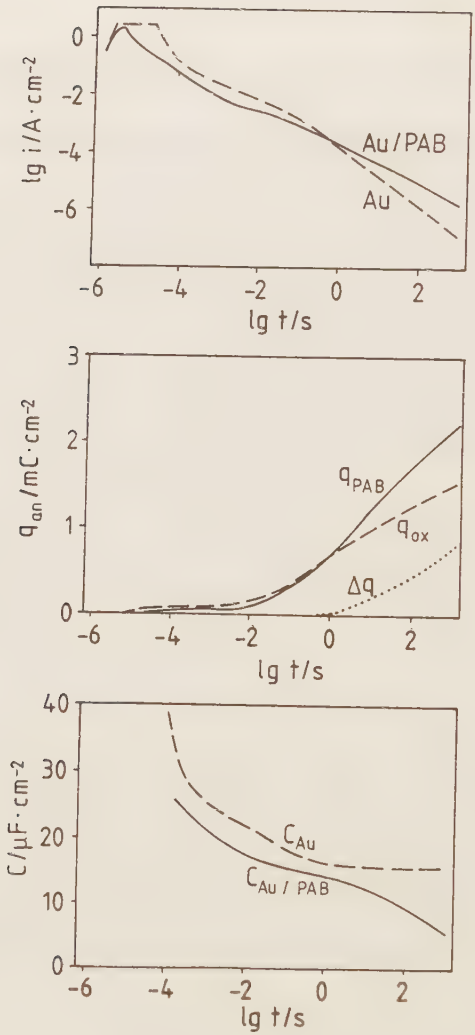
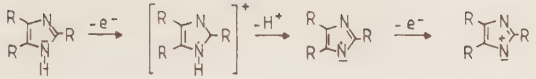


Abb. 52 Stromdichte i (a), anodische Ladung q (b) und Elektrodenkapazität C (c) während potentiostatischer Oxidbildung (gestrichelte Linie) und PAB-Polymerisation (durchgezogene Linie) /168/.



(83)

Übertragen auf Benzimidazol könnte das Produkt im Sinne einer elektrophilen Substitution am C-Atom des Benzolrings einer zweiten Molekel angegriffen werden und ein Dimeres bilden. Benzimidazol wird im allgemeinen nur am Benzolring angegriffen, dabei meist an C 5 /171/.
Die Annahme der Bildung einer Deckschicht wird durch XPS--Untersuchungen gestützt, da dort ein starker C1s- und N1s-peak gefunden wird, aber praktisch kein Gold. Dies beweist, daß der Film durch Spülen mit Wasser nicht entfernt werden kann.
Mit Hilfe der Gleichung

$$d = \frac{Q V_{mol}}{2 F r} \qquad (84)$$

mit $V_{mol} = 200\ cm^3/mol$ (Molvolumen) und Rauhigkeit $r \approx 1$, können Schichtdicken d an PPAB berechnet werden; 1 mC/cm^2 entspricht einer Dicke von 10 nm.
Die Ladungsdifferenz aus Abb. 52b

$$\Delta q = q_{PAB} - q_{ox} \approx a \lg t \qquad a \approx 0{,}3\ mC/cm^{-2} \qquad (85)$$

nimmt etwa linear mit lg t zu und beträgt nahezu 1 mC/cm^2 nach 1000 s, wie Abb. 53 zeigt. Da der Anteil der Sauerstoffentwicklung zur Ladung q_{PAB} nicht bekannt ist, stellen die Schichtdicken nach Gl. (84) untere Grenzwerte dar. Die Stromdifferenz $\lg \Delta i = \lg (i_{PAB} - i_{ox})$ nach Abb. 52a ist in Abb. 53 ebenfalls gegen Δq bzw. der Schichtdicke d aufgetragen, dabei ergibt sich

$$\Delta i = \frac{d\Delta q}{d \lg t} \cdot \frac{1}{2{,}3 t} \qquad (86)$$

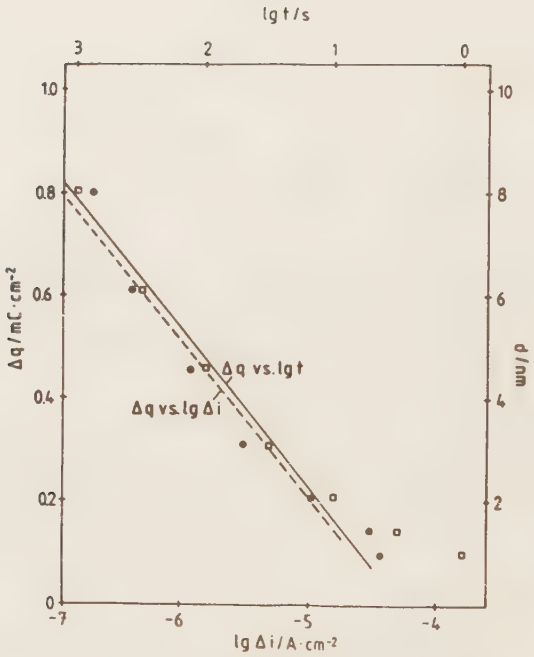


Abb. 53 Ladungsdifferenz Δq (linke Ordinate) und PPAB--Schichtdicke d (rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Zeit lg t (obere Abszisse) und Stromdichte lgΔi (untere Abszisse), Daten aus Abbn. 52 a-c /168/.

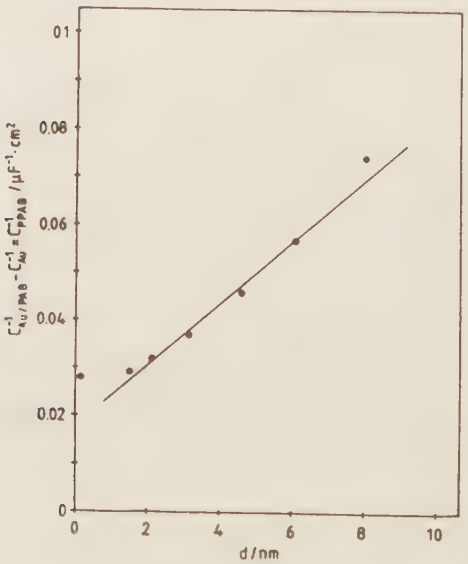


Abb. 54 Reziproke Kapazität gegen Schichtdicke d von PPAB, Daten aus Abbn. 52 b und c /168/.

bzw. eine lineare Stromabnahme mit steigender Schichtdicke d

$$\lg \Delta i = \text{konst.} - a\, d_{PPAB} = \text{konst.} - d_o / d_{PPAB} \quad , \; d \approx 3\ \text{nm} \qquad (87)$$

Da für weitere Filmbildung der Elektronentransport durch die bereits gebildete Schicht erforderlich ist, kann aus dem experimentellen Befund auf ein geschwindigkeitsbestimmendes Tunneln von Elektronen geschlossen werden, die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt mit wachsender Schichtdicke ab.

Die aus Abb. 52c folgenden Kapazitäten nehmen trotz wachsender Schichtdicke nur leicht ab. Mit der Formel für die Reihenschaltung von Kondensatoren gilt für die polymerbedeckte Elektrode

$$\frac{1}{C_{Au/PAB}} = \frac{1}{C_{Au}} + \frac{1}{C_{PPAB}} \qquad (88)$$

In Abb. 54 wurde diese Differenz gegen die Schichtdicke aufgetragen. Mit der Kondensatorformel

$$C_{PPAB} = \frac{D\, D_o}{d} \qquad (89)$$

folgt aus der Steigung eine DK von 160, ein gegenüber dem erwarteten Wert von D ≈ 5-10 um etwa den Faktor 20 vergrößertes D. Dies kann damit erklärt werden, daß der Potentialabfall nicht über die gesamte Polymerschicht erfolgt, sondern in einem kleineren, inneren Teil mit $d_{eff} \approx d/20$.

Abb. 55 zeigt die potentiodynamischen Stromspannungskurven; Kurve 0 ist die der reinen Au-Elektrode mit der bei etwa 1.3 V beginnenden Oxidbildung im Hinlauf und der Reduktion im Rücklauf gemäß

$$2\,Au + 3\,H_2O \rightleftharpoons Au_2O_3 + 6\,H^+ + 6e^- \qquad (90)$$

$$2\,Au + 6\,OH^- \rightleftharpoons Au_2O_3 + 3\,H_2O + 6e^- \qquad (91)$$

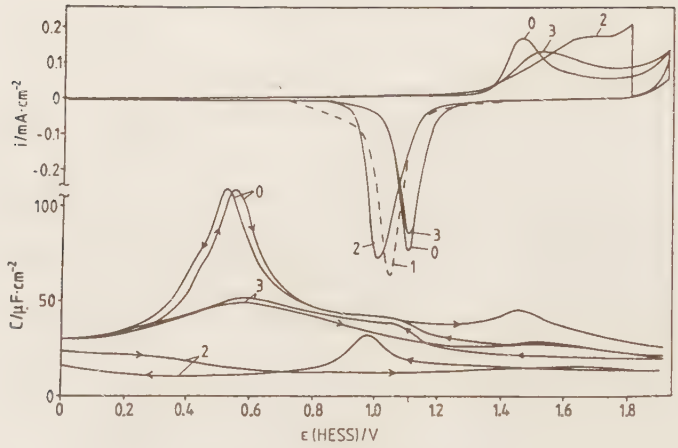


Abb. 55 Potentiodynamische Strom-Spannungskurve und Kapazität einer Goldelektrode im Grundelektrolyten (0), nach potentiostatischer Polarisation bei 1.8 V für 1800 s in der Grundlösung (1), in PAB-Lösung (10^{-3} M) (2) und (3) 5. Durchlauf im Grundelektrolyten eines auf Au bei 1.8 V in 1800 s beschichteten PPAB-Filmes /140/.

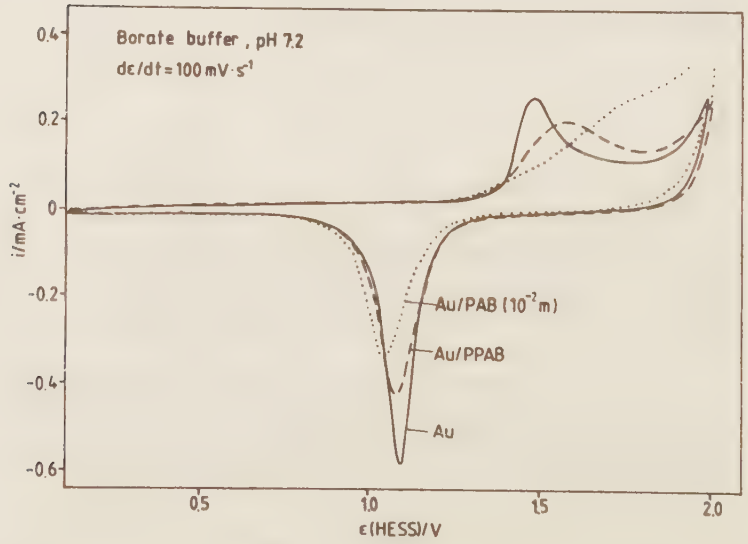


Abb. 56 Potentiodynamische Strom-Spannungskurve einer PPAB--bedeckten Goldelektrode. Reine Goldkurve und Verlauf in PAB-Lösung zum Vergleich /168/.

Zusätzlich erkennt man die bei etwa 1.8 V beginnende O_2-Entwicklung. Bei Kurve 2 befindet sich der Inhibitor in Lösung, seine schon diskutierte Oxidation gibt sich in der gegenüber Kurve 0 erhöhten Stromdichte zu erkennen. Der Durchlauf wurde hier bei 1.8 V für 1800 s gestoppt, so daß sich PPAB bilden kann. Im Vergleich zum Rücklauf von 2 gibt Kurve 1 den der Leerlösung mit gleicher Verweilzeit bei 1.8 V. Neben einer leichten Potentialverschiebung zeigt sich, daß die Menge des gebildeten Oxides in etwa gleich ist. Die Kurve 3 ist die einer Au/PPAB-Elektrode, die nach PPAB-Bildung sorgfältig gespült wurde und in einer inhibitorfreien Lösung aufgezeichnet wurde. Trotz PPAB-Schicht wird Goldoxid mit einer kleinen Überspannung gebildet und reduziert. Das bedeutet, daß der Film entsprechend Gl. (90,91) eine ausgezeichnete Leitfähigkeit für Wasser, Protonen und Hydroxylionen besitzt. Die zusätzlich registrierte Kapazität (Kurve 0) zeigt neben dem schon aus Kap. II.5.3. bekannten Verlauf bis 1.3 V die abfallende Kapazität im Hinlauf infolge wachsender Oxidschichtdicke. In Kurve 2 spiegelt sich die starke Adsorption des PAB. Die PPAB-Schicht (Kurve 3) nimmt eine Mittelstellung zwischen Kurve 0 und 2 ein. Abb. 56 verdeutlicht noch einmal die Unterschiede der Strom-Spannungskurven des Goldes, des Adsorbates ($\hat{=} 10^{-2}$M) und der PPAB-Schicht.

III.4. SAUERSTOFF- UND WASSERSTOFFENTWICKLUNG AN PPAB

Die elektronische und ionische Leitfähigkeit des PPAB-Filmes kann mit Hilfe der Reaktionen:

$$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (92)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \qquad (93)$$

untersucht werden. Die an den Polymerschichten der Dicke von 30 nm gemessenen Stromdichten der Sauerstoffentwicklung zeigt Abb. 57 in der üblichen Tafel-Darstellung. Reaktion (92) läuft bei Potentialen > 1.85 V am Polymerfilm unbeeinflußt ab. Da die elektronische Leitfähigkeit der Schicht, wie später gezeigt wird, gering ist, muß Reaktion (92) an der inneren Phasengrenze Au/PPAB ablaufen. Interessanterweise weicht das Verhalten der Goldelektrode in inhibitorhaltiger Lösung ab. Die Tafel-Gerade wird um 0.1 bis 0.2 V zu anodischeren Potentialen verschoben und verändert die Steigung von etwa 80 mV am Goldoxid zu 160 mV in der PAB-Lösung. Die starke anodische Überspannung muß Ursache in der Inhibition der OH^--Adsorption an der Oberfläche infolge geometrischer Blockierung durch adsorbiertes PAB bzw. Oxidationsprodukte haben.
Abb. 58 zeigt das Tafel-Diagramm der Wasserstoffentwicklung am blanken Metall und am Polymerfilm. Auch hier zeigt sich, daß der Film keine Diffusionsbarriere für Protonen und Wasser darstellt, vielmehr wird die Wasserstoffentwicklung katalysiert. Da die Steigung kleiner wird, muß sich der Mechanismus der H_2-Entwicklung ändern, möglicherweise wird die Tafel-Reaktion katalysiert.
Prinzipiell ähnliches Verhalten gegenüber den Reaktionen (92) und (93) zeigt Polyanilin auf Gold, nähmlich leichte Erhöhung der Stromdichte der O_2-Entwicklung und Katalyse der H_2--Bildung /172/.

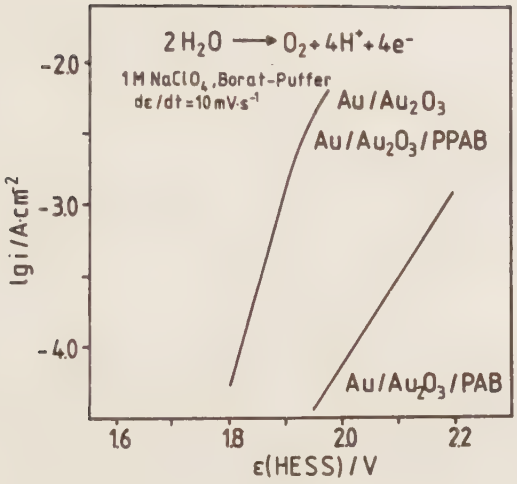


Abb. 57 Tafeldarstellung der Sauerstoffentwicklung an reinem und PPAB-beschichtetem Gold, Gold in PAB--Lösung zum Vergleich.

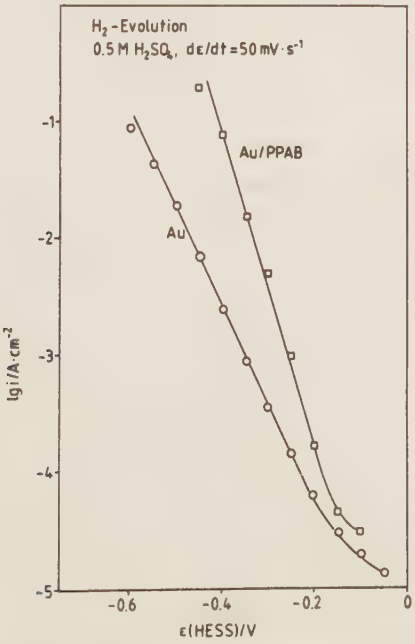


Abb. 58 Tafeldarstellung der Wasserstoffentwicklung an reinem und an PPAB-beschichtetem Gold, Gold in PAB-Lösung zum Vergleich.

III.5. ELEKTRONENTRANSFERREAKTIONEN AN PPAB

Verschiedene Elektronentransferreaktionen dienten zur weiteren Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Schicht.
In saurer Lösung wurde die Reaktion

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad (94)$$

an einer rotierenden Scheibenelektrode mit einer Umdrehungszahl von 50 Hz untersucht. Abb. 59 zeigt die Stromdichte in Abhängigkeit von der Überspannung η. Das blanke Gold demonstriert den erwarteten Verlauf mit Diffusionskontrolle anodisch und kathodisch vom Gleichgewichtspotential. Die Reaktion (94) wird durch die PPAB-Schicht stark inhibiert, der Elektronentransport durch die Schicht ist geschwindigkeitsbestimmend. Das Verhalten des Films ist allerdings zeitabhängig, nach 50 min Zykeln ist die Stromdichte um den Faktor 4 gestiegen. Dies kann einmal Ursache in der teilweisen Zerstörung der Schicht oder einer Eindiffusion von Eisenionen haben. Gegen die erste Erklärung spricht allerdings die Tatsache, daß die Strom-Spannungskurven im anodischen und kathodischen Durchlauf eine Hysterese zeigen. Obwohl keine Klarheit über den Aufbau des Polymeren herrscht, könnten Protonierungsgleichgewichte am Stickstoff eine Rolle spielen, da die Schicht in neutralem Medium gebildet wurde. Protonierung hätte eine verstärkte Solvatation zur Folge, damit eine gewisse Aufschwellung des Filmes. Dies wiederum bedeutet bessere Diffusion der Eisenionen durch die Schicht. Anders das Verhalten des reinen Adsorbates. Nach Kap. II.5.3. sollte in einer 10^{-4} M Lösung bereits eine Monoschicht aufgezogen sein. Der Einfluß auf Reaktion (94) ist zunächst gering, wird aber durch wiederholtes Zykeln größer. Da 1.2 V nicht überschritten wird, kann diese Irreversibilität auf beginnende Polymerisation zurückzuführen sein.

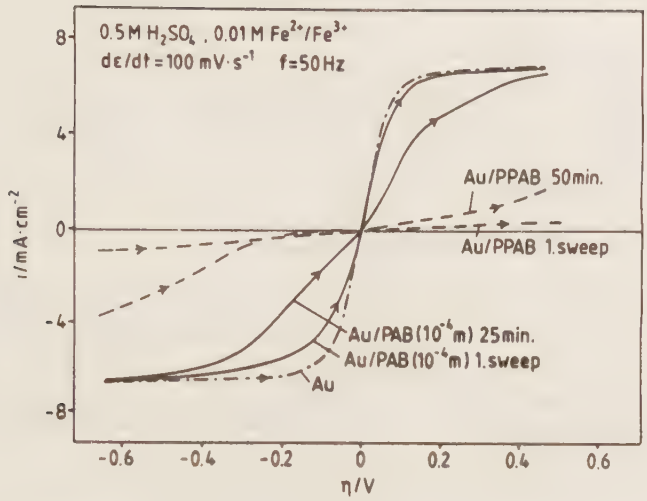


Abb. 59 Potentiodynamische Messung von Redoxsystem Gl. (94) an Gold und PPAB-beschichtetem Gold, Kurven der Adsorbatschicht und deren Zeitabhängigkeit zum Vergleich /168/.

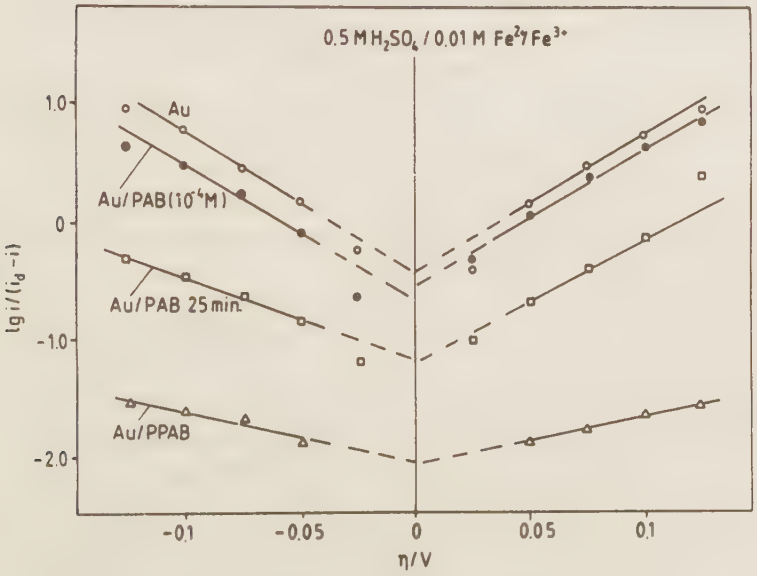


Abb. 60 Um Diffusionsüberspannung korrigierte Tafelauftragung der Daten von Abb. 59 /168/.

Abb. 60 gibt ein Tafel-Diagramm der Reaktion, der Anteil der Diffusionsüberspannung wird entsprechend Gl. (95) eliminiert /173/.

$$\lg \frac{i}{i_d - i} = \lg \frac{i_o}{i_d} - \frac{(1-\alpha)F}{2.3RT} - \frac{d}{d_o} \qquad (95)$$

Der letzte Term berücksichtigt das Tunneln der Elektronen nach Gl. (87). Die Austauschstromdichte des Adsorbates ist zunächst ähnlich der des blanken Goldes, nimmt dann aber mit zunehmender Zeit ab. Der PPAB-Film ergibt eine Abnahme um 1.5 Größenordnungen.
Als zweite Reaktion wurde das Redoxpaar

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \qquad (96)$$

gewählt. Abb. 61 gibt zunächst die unbeeinflußte Kurve in neutraler Lösung. PAB hat keinen Einfluß auf Reaktion (96). Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß es zwischen dem negativ geladenen Cyanokomplex und dem positiv geladenen adsorbierten Inhibitor starke Coulomb-Anziehung gibt, während sich das Redoxsystem der Gl. (94) und der im sauren zweifach protonierte Inhibitor abstoßen. Ein interessantes Phänomen beobachtet man beim Verhalten der Polymerschicht; nach einigen Sweeps bilden sich deutlich mit der Zeit wachsende scharfe Peaks anodisch und kathodisch zum Gleichgewichtspotential aus, welche unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit sind und als inkorporiertes Redoxsystem gedeutet werden können. Der Polymerfilm wirkt als Ionenaustauscher, die eingebaute Menge nimmt mit der Zeit zu, wie in Abb. 62 zu sehen. In Abb. 63 ist die Abhängigkeit der kathodischen und anodischen Ladung von der Zyklenzahl aufgetragen. Dabei ergeben sich Teilchendichten von 10^{18} Teilchen/cm^3 bis $3 \cdot 10^{20}$ Teilchen/cm^3 nach 80 min. Diese Konzentrationen sind vergleichbar mit der Ladungsträgerkonzentration von Halbleitern. Der Einbau von Cyanoferrat in Polyvinylpyridin wurde von K.Doblhofer und Mitarbeitern /174/ sowie von F.C.Anson und Mitarbeitern /175/

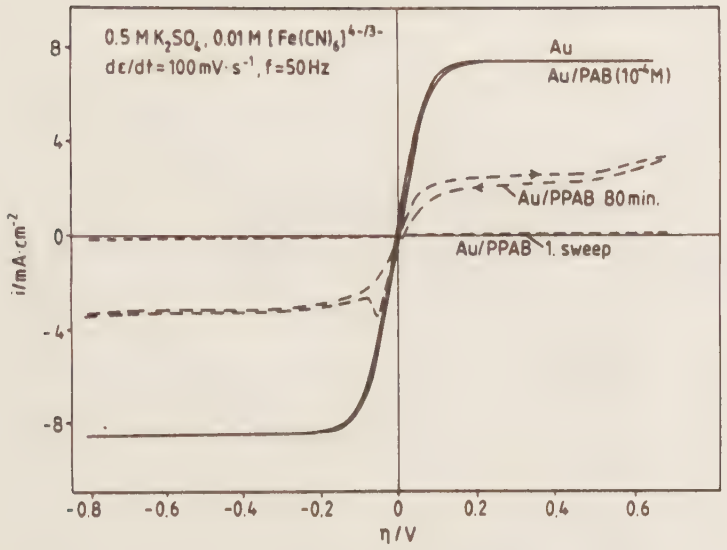


Abb. 61 Potentiodynamische Messung von Redoxsystem Gl. (96) an reinem und PPAB-beschichtetem Gold /168/.

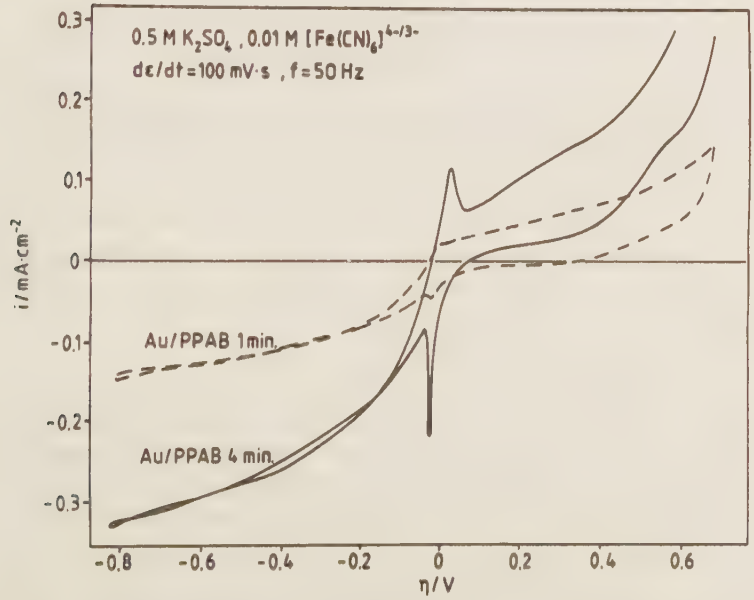


Abb. 62 Potentiodynamische Messung von Redoxsystem Gl. (96) an PPAB/Au nach verschiedenen Durchläufen /168/.

beschrieben.

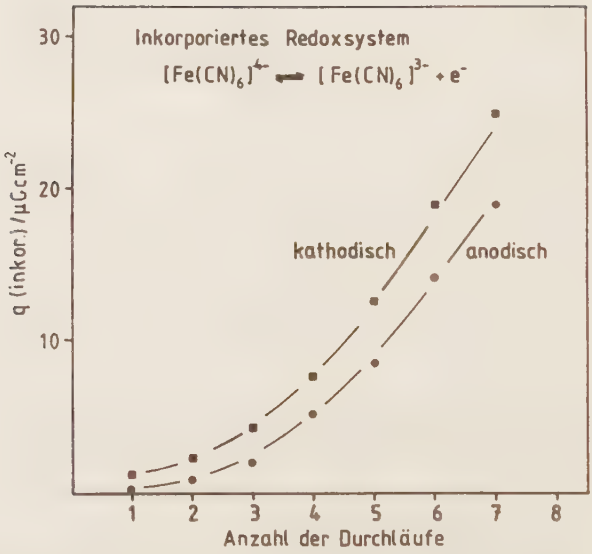


Abb. 63 Kathodische und anodische Ladung des inkorporierten Redoxsystems von Gl. (96) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.

III.6. ABSCHEIDUNGSSCHICHTEN AUF PPAB

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß PAB eine Abnahme der Abscheidung von FeOOH aus Fe^{2+} -enthaltenden Lösungen auf Gold bewirkt /134/. Für die anodische Bildung von NiOOH aus Ni^{2+} -haltigen Lösungen wurde eine Inhibition der Keimbildung und ein geringeres Wachstum der Schicht beobachtet /176,177/.
In Erweiterung dazu wurde die kathodische und anodische Abscheidung leitender Spezies auf PPAB untersucht. Die Zeitabhängigkeit der Kupferabscheidung

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \qquad (97)$$

wurde mit einer rotierenden Scheibenelektrode potentiostatisch bei 0.1 V gemessen. Abb. 64 gibt das Ergebnis in einer lg i / lg t -Darstellung. Es zeigt sich, daß sowohl am blanken Metall als auch an mit PAB bedecktem Gold schnell der Diffusionsgrenzstrom erreicht wird. Stark inhibierenden Charakter zeigt dagegen der PPAB-Film, die Stromdichte ist etwa um den Faktor 25 verringert. Der Reststrom kann nur auf Eindiffusion von Cu in die Schicht zurückgeführt werden. Nach etwa 300 s beobachtet man einen starken Stromanstieg zum Diffusionsgrenzstrom der blanken Goldelektrode. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der potentiostatischen Bleidioxidabscheidung bei 1.8 V aus Pb^{2+} -haltiger Lösung an der rotierenden Scheibenelektrode.

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \qquad (98)$$

Abb. 65 zeigt den Verlauf am blanken Gold, nach der Keimbildung erfolgt nach etwa 200 s die diffusionskontrollierte Bleidioxidabscheidung, welche auf dem Goldoxid eine zweite Schicht in Form eines Sandwiches bildet. Die Keimbildung wird zwar durch PAB inhibiert, das weitere Wachstum verläuft dagegen ungestört. Der Polymerfilm zeigt ähnlichen Verlauf wie bei der Kupferabscheidung. Um die Situation klarer zu machen, wurde

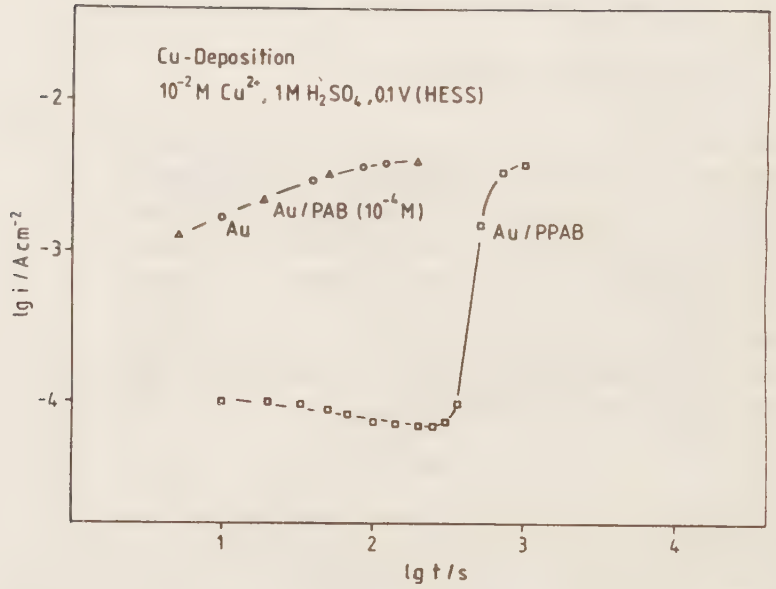


Abb. 64 Stromdichte der kathodischen Cu-Abscheidung an reinem und PPAB-bedecktem Gold in Abhängigkeit von der Zeit, Kurve der Adsorbatschicht zum Vergleich /168/.

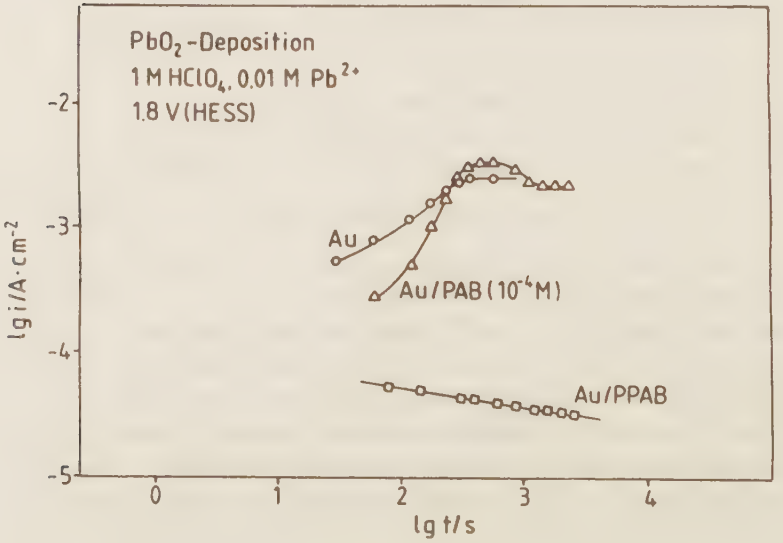


Abb. 65 Stromdichte der anodischen PbO_2-Abscheidung auf Gold und PPAB-bedeckter Elektrode, Kurve der Adsorbatschicht zum Vergleich.

die Zeitabhängigkeit der PbO_2 -Abscheidung in einem zweiten Experiment genauer untersucht. Dabei wurde an einem Golddraht potentiodynamisch bis 1.8 V gefahren, dort für definierte Zeit geblieben und die Reduktion im kathodischen Rücklauf von PbO_2 registriert. Abb. 66 gibt die Reduktionsladung über der Zeit für die blanke und die PPAB--bedeckte Elektrode. Deutlich zeigt sich der Zeiteffekt am Polymer, erst nach einer Induktionszeit von 200 s setzt merkliche PbO_2 -Abscheidung ein, wenn auch deutlich geringer als am blanken Metall. Eine Erklärung gäbe wieder die Eindiffusion von Pb^{2+} sowie die Oxidation zu leitendem PbO_2. Dieses könnte PbO_2-Kanäle bilden, an denen dann weitere Abscheidung erfolgen kann.
Abb. 67 summiert noch einmal schematisch die Eigenschaften der PPAB-Schicht und zeigt die, aus den Experimenten geschlossenen Reaktionsorte der untersuchten Reaktionen.

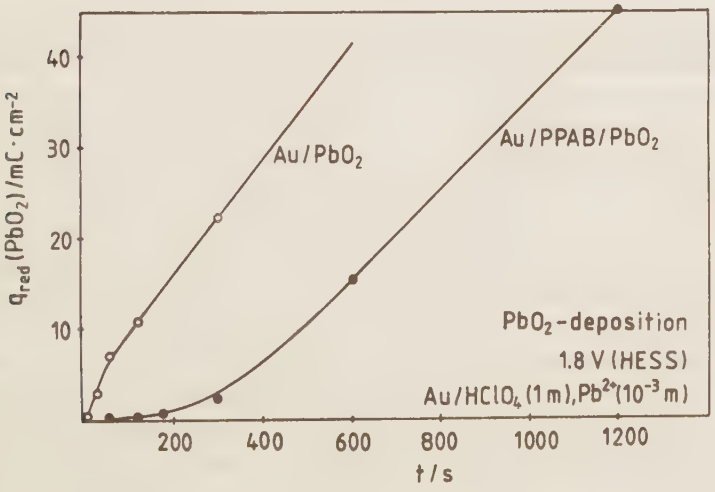


Abb. 66 Zeitabhängigkeit der Reduktionsladung von gebildetem PbO_2 auf Gold und PPAB-bedeckter Elektrode, ε = 1.8 V /168/.

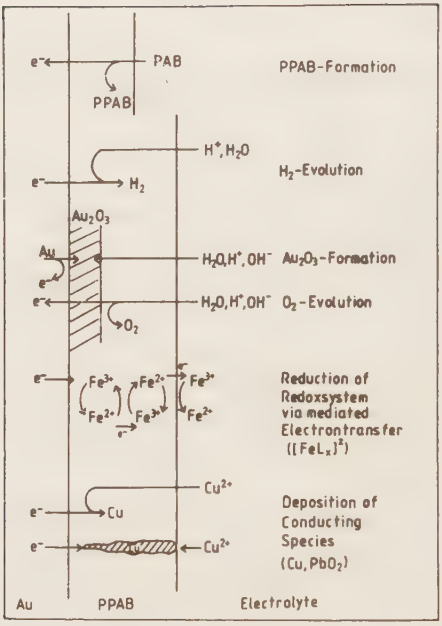


Abb. 67 Schematische Darstellung der Reaktionsorte der untersuchten Reaktionen in und an PPAB /168/.

III.7. PPAB AUF PASSIVEM NICKEL

Der Inhalt dieses Kapitels wurde in /140,165/ veröffentlicht. In Ergänzung zu den Untersuchungen des Einflusses von PAB auf die Nickelabscheidungsschichten auf Gold /176,177/ wurden analoge Experimente mit Nickelelektroden durchgeführt. Die anodische Passivierung von Nickel erzeugt eine Schicht NiO mit einer Dicke von etwa 1 nm. Bei Potentialen > 1.5 V werden Filme von NiOOH gebildet, welche dicker als 5 nm sind /178/. Diese Schicht kann, wie Abb. 68 zeigt, reduziert und reoxidiert werden, was seit der Erfindung des Jungener Akkumulators bekannt ist.

$$Ni(OH)_2 \rightleftharpoons NiOOH + H^+ + e^- \qquad (99)$$

Die Schichtdicken können mit Gl. (84) berechnet werden, es ergibt sich 2.3 nm/mC cm^{-2}.
Die Reduktion tritt bei 1.4 V auf, der zweite, kleine Peak bei 1.1 V wird der Reduktion einer inneren, weniger hydratisierten NiOOH-Schicht zugesprochen; nach einigen Zyklen verschwindet er. Zugabe von PAB und Bildung von PPAB bei 1.76 V führt zu einer Verschiebung des Reduktionspeaks zu etwa 1.3 V (3 out). Wiederholtes Zyklisieren verstärkt die Verschiebung und führt zu einer Abnahme der anodischen und kathodischen Ladung. Dies kann durch eine Eindiffusion von PAB in die Oxidschicht erklärt werden (3 diff).
Wird das Oxid in Gegenwart vor PAB gebildet, werden weniger ausgebildete Peaks bei 1.3 V und 1.7 V beobachtet (3 tot). Die Ladung ist dabei erneut kleiner geworden. Auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Schichten soll hier nicht näher eingegangen werden, sondern allenfalls auf die publizierten Ergebnisse verwiesen werden /165/. Im folgenden soll versucht werden, die angedeuteten Konzentrationsprofile des oxidierten und polymerisierten Inhibitors zu beweisen. Als oberflächensensitive Methode bietet sich hierzu die XP-Spektroskopie an. Abb. 69 zeigt die Übersichtsspektren der ursprünglichen und der kurz gesputterten Proben. Der Film

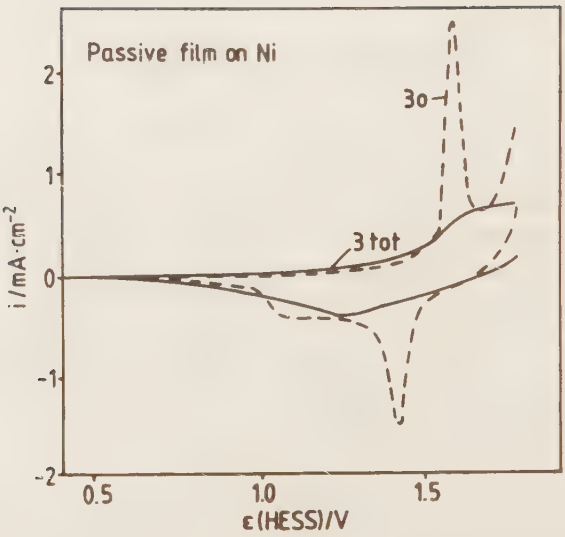


Abb. 68 Potentiodynamische Strom-Spannungskurve von Ni (3 o) und Nickeloxid/PPAB (3 tot), dε/dt = 100 mV/s, pH = 7.2 /140/.

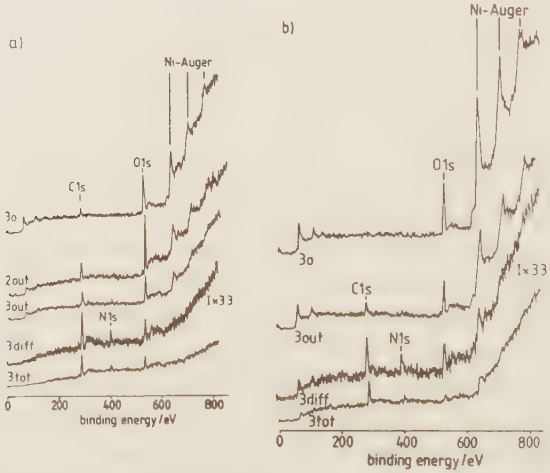


Abb. 69 XP-Spektrum der ursprünglichen (a) und kurz gesputterten Elektroden (10 s) (b) der verschiedenen Nickeloxid/PPAB-Schichten. Schichtdicke von NiOOH ist etwa 10 nm (3 o, 3 out, 3 diff) und 4 nm (3 tot) /140/.

3 o zeigt starke Nickel- und Sauerstoffpeaks und nur wenig Kohlenstoff, der immer in den ursprünglichen XP-Spektren angetroffen wird. Der Stickstoff, der als Indikatorpeak für den Inhibitor angesehen werden kann, wird auf der reinen Nickelprobe nicht gefunden. Nach 10 s Sputtern verschwindet der Kohlenstoffpeak, während Sauerstoff- und Nickelpeaks gut ausgebildet sind. Zum Vergleich ist auch das Spektrum von 2 out, also der Adsorbatschicht auf dem zweiwertigen Nickeloxid ($Ni(OH)_2$) angegeben. Der Stickstoffpeak fehlt, dies bedeutet, daß der Inhibitor während des Spülens der Elektrode mit destilliertem Wasser desorbiert wurde. In der Probe 3 out wurden kleine Nickel- Sauerstoff- und Stickstoffpeaks beobachtet. Nach 10 s Sputtern ist N nahezu verschwunden, während Ni und O wieder deutlich werden. Da die Ausdringtiefe der Photoelektronen etwa 2-4 nm beträgt, kann man schließen, daß die 3 out Probe eine äußere Polymerschicht besitzt, welche durch Spülen nicht beseitigt werden kann. Die Filme 3 diff und 3 tot zeigen beide keine Nickelpeaks, wenig Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff hingegen stärker. Nach 10 s Sputtern wachsen die Ni- und O-Signale, während N und C langsam abnehmen. Im Unterschied zu 3 out ist also der Inhibitor teilweise oder ganz im Oxid anzutreffen.
Die Intensitäten von C, O und N wurden auf die des Ni-peaks bezogen und als Funktion der Sputterzeit in Abb. 70 aufgetragen. C und N verhalten sich ähnlich, ihre Abnahme entspricht den Konzentrationsprofilen des Schemabildes 51. Das Verhältnis zwischen C und N beträgt 3-6, was nahe an dem erwarteten Wert von 4 für PAB liegt.
Betrachtet man den 1s-peak des Sauerstoffs im Detail, so macht man eine interessante Entdeckung. Abb. 71a zeigt die verschiedenen ursprünglichen Proben 3 o, 3 out, 3 diff und 3 tot, Abb. 71b jene der 3 tot-Schicht für verschiedene Sputterzeiten. Es ist offensichtlich, daß die Peaks, deren Maxima bei unterschiedlichen Bindungsenergien auftreten, eine Mischung verschiedener Einzelpeaks darstellen. Entsprechend den Bindungsenergien von 530, 532 und 533.5 eV

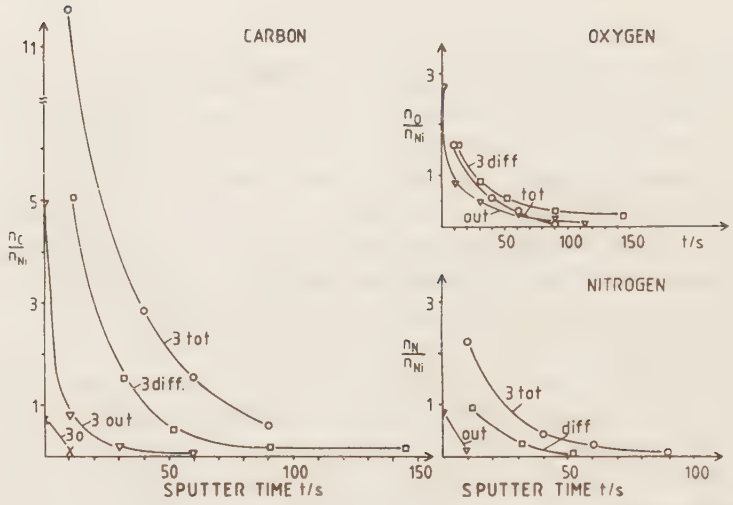


Abb. 70 Sputterprofile der C1s-, O1s- und N1s-peaks bezogen auf die Intensität des Ni2p3/2-peaks. Eine Sputterzeit von 100 s entspricht dem Entfernen von etwa 4 nm Schicht. Schichtdicken wie in Abb. 69 /140/.

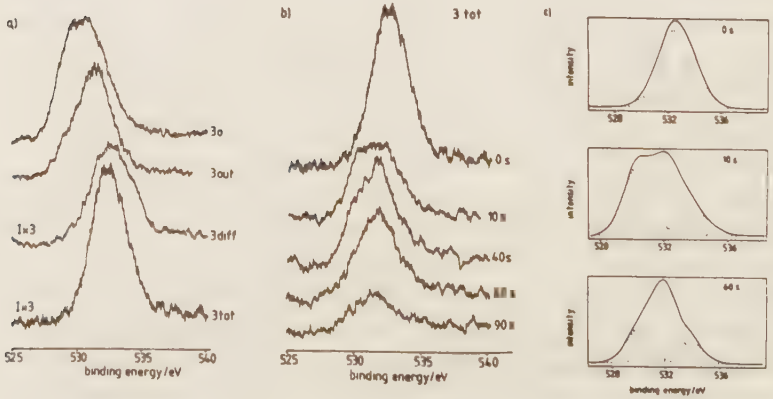


Abb. 71 O1s-peak für die verschiedenen ursprünglichen NiOOH/PPAB-Filme (a), für den Film 3 tot nach verschiedenen Sputterzeiten (b) und Peakentfaltung für 3 tot (c) /140/.

wird dies den Spezies O^{2-}, OH^- und H_2O zugeordnet. Abb. 71 zeigt, daß der Gehalt an O^{2-} von 3 o zu 3 tot ab- und entsprechend der Wassergehalt zunimmt. Während des Sputterprozesses von 3 tot, Abb. 71b, verschiebt sich der Sauerstoffpeak in die entgegengesetzte Richtung. Abb. 71c zeigt die Entfaltung der drei Peaks. Die Abb. 72 demonstriert die Anteile der drei Peaks zur Gesamtintensität des O1s--Signals, die größte Intensität wurde dabei eins gesetzt. Beachtenswert ist jedoch, daß die Gesamtintensität des Sauerstoffs für 3 o und 3 out größer ist als für 3 diff und 3 tot. Die Abb. 72 zeigt allerdings deutlich, daß sich der Wassergehalt und der O^{2-}-Anteil für die drei verschiedenen Schichten unterscheidet. Ist der Anteil des oxidischen Sauerstoffs groß für 3 o und 3 out, ist er für 3 diff und 3 tot wesentlich kleiner. Entsprechend nimmt der OH^--Anteil und besonders der des Wassers zu. Vergleicht man die

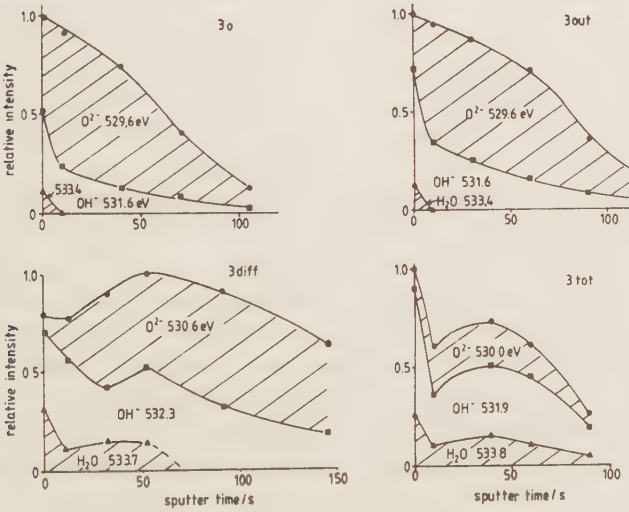


Abb. 72 Anteil der drei Einzelpeaks zur Gesamtintensität des O1s-peaks in Abhängigkeit von der Sputterzeit /140/.

Sputterprofile der Abbn. 71b und 71c mit den Konzentrationsprofilen des Schemabildes Abb. 51, zeigt sich, daß der Einbau von PAB in die Schicht 3 tot stattfindet. Das überraschende Ergebnis ist, daß der Inhibitor innerhalb der Schicht Mobilität besitzt und so den Film 3 diff bildet.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den verschiedenen Möglichkeiten der Wechselwirkung einer organischen Substanz und einer Metallelektrode. Neben Adsorption sind dies Oxidation und Polymerisation auf der blanken und oxidbedeckten Elektrode. Die verschiedenen Strukturen wurden im experimentellen Teil mit dem Inhibitor 2-Pentylamino-benzimidazol (PAB) realisiert, als Metalle kamen Gold, Quecksilber und Nickel zur Verwendung. Im Mittelpunkt der Arbeit steht allerdings eine ausführliche theoretische Analyse der Adsorptionsdaten von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Verbindungen an Quecksilber. Stellvertretend für die erste Verbindungsklasse wurden am Beispiel des t-Butylamin die thermodynamischen Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung einer Hg-Elektrode, Ladung q_m, Potential ε und Kapazität C, sowie der Oberflächenkonzentration an Adsorbat Γ und Konzentration des zu adsorbierenden Moleküls in Lösung ausführlich diskutiert. Aus der Änderung der Elektrodenladung q_m mit der Oberflächenkonzentration (ε= konst.) ergibt sich eine Möglichkeit die Elektrosorptionswertigkeit γ zu bestimmen; der Wert (γ_N) am Ladungsnullpunkt ε_N erlaubt eine Interpretation der thermodynamischen mit den mikroskopischen Daten der Moleküle, also Ladung z, Dipolmoment m, Fläche des Adsorbates A und Ladungsübergangskoeffizient λ . Letzterer beschreibt einen möglichen Chemisorptionsanteil der Wechselwirkung zwischen Metall und Adsorbat. Ein solcher ist für fast alle aliphatischen Systeme auszuschließen, die γ_N-Werte lassen sich durch die Dipolterme des verdrängten Wassers und des Adsorbates interpretieren. Der Ladungsübergang spielt hingegen nur bei schwefelhaltigen Verbindungen eine dominierende Rolle. Als Schlüsselsubstanz für die aromatischen und heterocyclischen Verbindungen diente Phenol, dessen Adsorption ebenfalls ausführlich dargelegt wird. Dabei zeigt es sich, daß bei geringen Oberflächenkonzentrationen Phenol

flach adsorbiert wird, die maximale Oberflächenkonzentration für planare Ausrichtung Γ_m'' wird mit steigender Konzentration an Phenol in Lösung allerdings überschritten, was einen Wechsel der Orientierung zu senkrecht anzeigt. Negativem γ_N'' und $\lambda'' = 0.16$ für die planare Anordnung steht ein positives $\gamma_N^{\perp}$ für aufrechte Orientierung gegenüber, welches durch die Dipolterme und $\lambda^{\perp} = 0$ erklärt werden kann; also kein Chemisorptionsanteil bei senkrechter Anordnung.
Durch Bearbeitung von 23 weiteren Verbindungen wurde es erstmals möglich, Ladungsübergangskoeffizienten für die flache Anordnung zu berechnen ($0 \leq \lambda'' \leq 0.35$) und erfolgreich mit dem ersten Ionisierungspotential I des π-Elektrons zu korrelieren. Für I < 9eV ergibt sich dabei ein in etwa linearer Zusammenhang mit $d\lambda''/dI = -0.4\ V^{-1}$, für I > 9 eV wird λ'' schnell vernachlässigbar klein.
Da anodischer Ladungsübergang dann stattfinden wird, wenn das Elektrodenpotential in die Nähe des Oxidationspotentials ε_{ox} kommt, wurde λ'' auch mit den Oxidationspotentialen einiger Phenolderivate korreliert. Auch hier ergibt sich eine sehr gute Korrelation, welche die Proportionalität zwischen I und ε_{ox} bestätigt.
Zunehmendes λ'' hat zur Folge, daß die Abnahme der Doppelschichtkapazität mit der Oberflächenkonzentration geringer wird und aufgrund der thermodynamischen Zusammenhänge die Potentialabhängigkeit von γ'' und der freien Adsorptionsenthalpie abnimmt.
Nachdem die Annahme eines Ladungsübergangs bei den anorganischen Ionen in der Literatur bewiesen wurde, zeigt die vorliegende Analyse, daß er bei flach adsorbierten π-Systemen ebenfalls eine entscheidende Rolle spielt. Die unterschiedlichen λ''-Werte können durch die beschriebenen Korrelationen mit den für die Moleküle charakteristischen Eigenschaften befriedigend erklärt werden.
Die $\gamma^{\perp}$-Werte der senkrechten Anordnung konnten wie bei den aliphatischen Verbindungen allein mit den Dipoltermen erklärt werden. Im Gegensatz zu den meisten Originalarbeiten

wurden die freien Adsorptionsenthalpien für beide Anordnungen mit unterschiedlichem Γ_m getrennt berechnet. Ihre daraus folgenden Abhängigkeiten von sowohl dem Potential als auch der Oberflächenkonzentration erlauben erstmals eine Erklärung für Reorientierungsprozesse. Wenn sich die Parabeln der freien Adsorptionsenthalpie der flachen und senkrechten Anordnung schneiden, ändert sich die Ausrichtung derart, daß jene mit negativerem ΔG_{ad} eingenommen wird; dies wurde an mehreren Beispielen demonstriert. Komplizierend ändern sich die Enthalpien auch mit dem Bedeckungsgrad; der aus der Frumkin-Isotherme folgende Parameter a, welcher die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen beschreibt, ist im allgemeinen für die senkrechte Anordnung positiv (attraktiv) und für die flache negativ (repulsiv). Für letzteren Fall ergab sich aus der Korrelation mit dem Ladungsübergangskoeffizienten starke Abstoßung bei großem λ''. Mit einem einfachen Modell wurde die Coulomb-Abstoßung zwischen den aufgrund des Ladungsübergangs partiell positiv geladenen Molekülen berechnet; es erbrachte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Der Ladungsübergang aromatischer, positiver Ionen ist deutlich kleiner und der negativer Ionen deutlich größer als jener der Neutralverbindungen.

Eigene Adsorptionsmessungen am Hg mit dem Inhibitor PAB ergaben mit Hilfe der Rückintegrationsmethode der Adsorptionskapazität eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung bei anodischen Potentialen. γ-Werte wurden berechnet und mit denen der aromatischen Verbindungen verglichen.

Adsorptionsmessungen am Gold ergaben stärkere Adsorption als auf Hg, da die Wasserorientierung auf Au am Ladungsnullpunkt null ist. Bei höheren Potentialen wird das Molekül oxidiert und polymerisiert. Dabei bildet sich ein Oberflächenfilm, welcher durch Spülen mit Wasser nicht abgelöst werden kann, was sich durch Messungen der Elektrodenkapazität sowie oberflächenanalytische Untersuchungen (XP-Spektroskopie) nachweisen läßt. Die organische Deckschicht wird durch

einen selbstinhibierenden Prozeß gebildet, was durch geringe Elektronenleitfähigkeit des Filmes erklärt wird. Aus den Kapazitätsdaten kann geschlossen werden, daß der Potentialabfall in einem kleineren, inneren Teil erfolgt. Um die elektronische Leitfähigkeit des Filmes zu testen, wurden Elektronentransferreaktionen untersucht, diese wurden sehr stark inhibiert, ein mit der Zeit leicht ansteigender Strom zeigt, daß Ionen in die Schicht zur inneren Phasengrenze diffundieren können und somit eine Redoxleitfähigkeit bewirken. Ähnliches wird für die Abscheidungsschichten von Cu auf den Polymeren beobachtet, nach einer gewissen Induktionsphase steigt der Strom zum Diffusionsgrenzstrom, wie er auch am blanken Metall gefunden wird. Der Film stellt für Wasser und Protonen keine Diffusionsbarriere dar, die O_2-Entwicklung verläuft ungestört, die H_2-Entwicklung wird leicht katalysiert. Verschiedene Konzentrationsprofile von PPAB in einer oxidischen Deckschicht konnten mit NiOOH-Elektroden präpariert werden. Mit Hilfe von XPS konnten Filme mit nur außen sitzendem PPAB von anderen mit teilweise eindiffundiertem organischem Material und solchen mit einer über die gesamte Schicht gleich verteiltem Polymeren unterschieden werden. Darüber hinaus ergab eine Peak-Entfaltung des Sauerstoffsignals, daß der Polymerfilm viel Wasser enthält, innerhalb der Passivschicht führt PAB zu einer Substitution von O^{2-} durch OH^-.

V. ANHANG

J. Electroanal. Chem., 170 (1984) 5–26, 5
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Review

THE ELECTROSORPTION VALENCY OF ORGANIC ELECTROSORBATES

PART I. ALIPHATIC COMPOUNDS *

F.D. KOPPITZ **

Siemens AG, Schaltwerk Berlin, FWZ, Postf. 140, D-1000 Berlin 13 (F.R.G.)

J.W. SCHULTZE *** and D. ROLLE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, Düsseldorf (F.R.G.)

(Received 26th August 1983; in revised form 28th December 1983)

ABSTRACT

Thermodynamic experiments in electrosorption systems yield the electrosorption valency γ, the double-layer capacity C_D and the maximum surface concentration Γ_{max} as the most important results. These data are related to the geometric arrangement of the sorbate and its microscopic data, e.g. charge z, charge-transfer coefficient λ, dipole moment m, length l and area A of the molecule. Data are compiled and discussed for many aliphatic systems mainly on mercury and a few solid metal electrodes.

For monosubstituted *n*-alkanes, the double-layer thickness is determined by l. Small positive values $0 < \gamma < 0.1$ are obtained characterizing the substitution of two water molecules and a small dipole contribution of the functional group which is directed towards the solution. Small compounds with large dipole moments and bifunctional alkanes are adsorbed in a flat position mostly. Then the electrosorption valency is independent of m, and determined only by the water desorption

Aliphatic ions have larger positive or negative γ-values depending on the charge sign. The geometric penetration of the functional group into the double layer is dominating. Charge transfer and, consequently, bond formation seem to be important for some sulfur-containing compounds only, such as thiourea and dibutylsulfide. Then negative γ-values are obtained with a negative coefficient $d\gamma/d\epsilon$, indicating the potential-dependent charge transfer λ. For thiourea on various metals, λ can be correlated to the formation enthalpies of the corresponding sulfides.

(I) INTRODUCTION

The adsorption of organic substances on electrodes has been investigated for a long time [1-12]. At first, the great interest of electrochemists is due to the information which can be obtained on the double-layer structure and the role of water or other solvents. Further, organic electrosorbates are involved in processes of energy conversion [7] and in organic electrosynthesis [8] and they are used as

* Dedicated to Professor W. Vielstich on the occasion of his 60th birthday.

** Present address: Degussa AG, Klarenbergstr. 53, D-7070 Schwäbisch-Gmund, F.R.G.

*** To whom correspondence should be addressed.

corrosion inhibitors [9], as regulators for metal deposits, or as catalysts. Finally, the behaviour of organic molecules in strong electric fields is of interest for organic chemistry as well as bioelectrochemistry.

In spite of this interest, there is still no general concept to describe the electrosorption behaviour of organic substances. This is due to the great number of substance classes with different active groups, molecular lengths and orientations. The manifold problems can be demonstrated by Fig. 1, which shows a schematic model of the double layer with adsorbed molecules. Several positions and orientations have to be distinguished. Ions from the electrolyte form the outer Helmholtz plane, oHp. Linear compounds with one functional group (e.g. alcohols, nitriles, etc.) may have three orientations: perpendicular to the surface with the dipole group towards the solution (B) and the surface (C), and flat (D). For neutral compounds with two functional groups (e.g. succinodinitrile), the orientation of the functional groups towards the solution (E) is shown in Fig. 1, but perpendicular and flat orientations may be discussed too.

With increasing distance of the oHp from the metal surface, the field strength in the double layer decreases at constant potential. This is shown schematically in Fig.

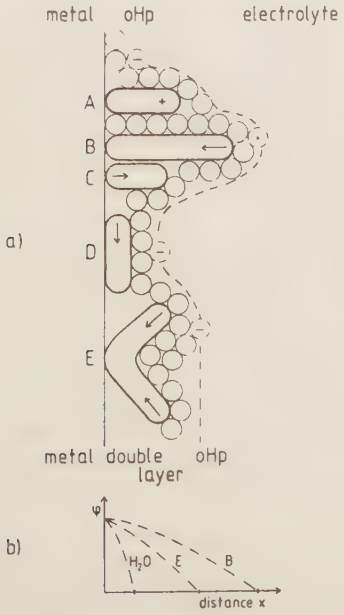


Fig. 1. Schematic representation of the double layer with adsorbed neutral molecules. (a) Geometric structure. The arrows indicate the orientation of the dipoles. (b) Distribution of the electric potential for various adsorbates.

1b. The local field strength, of course, need not be constant, but may be changed by the presence of strongly oriented dipoles (e.g. B).

The electrosorption of any charged or neutral substance S^z on a metal surface M causes the desorption of ν water molecules ($\nu \geqslant 1$):

$$\nu\ \mathrm{M\text{–}solv.} + S^z \leftrightarrow M\text{–}S^{z+\lambda} + \nu\ \mathrm{solv.} + \lambda\, e^- \qquad (1)$$

The replacement of water (or solvent) dipoles by those of different value and/or orientation gives rise to a capacitive current. In addition, there can be a charge transfer of λ electrons ($\lambda \lesseqgtr 0$) in the case of strong interaction between M and S [11,13].

The orientation and mobility of adsorbed organic molecules are determined by microscopic parameters of the system, such as ν, λ, length l, dipole moment m and orientation angle α, polarizability or dielectric constant D and local field $\mathfrak{E} = \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ [2,4,10,13]. On the other hand, thermodynamic experiments yield quite different macroscopic data [1,15], e.g. at constant potential we obtain adsorption isotherms, charge q, capacity C, the surface excess Γ and the electrosorption valency γ. The value γ_N at the potential of zero charge ϵ_N reflects all electrical parameters of the system according to Eqn. (2):

$$\gamma_N = gz - \lambda(1-g) + \kappa_S - \nu\kappa_W \qquad (2)$$

For the definition of the geometric penetration g into the double layer and the dipole terms κ see eqns. (14) and (16). The meaning of γ and the relation to microscopic parameters have been discussed by various authors [16–19], and special examples have been explained in [14]. A special problem of all microscopic models is the number of adjustable variables exceeding always that of experimental values.

Hence, the molecular interpretation of experimental adsorption data is open to discussion and, sometimes, controversial. For example, Lorenz and Krüger [20] interpreted γ of the system Hg/thiourea only by partial change transfer λ, while Parsons and Symons [21] discussed only the dipole term. Our original interpretation based on the analysis of that system overemphasized the dipole contribution too, since a comparison with other compounds was not possible [14].

Recently, a comparative analysis of inorganic electrosorption systems revealed that reasonable estimations of g and λ-values can be obtained if various ionic systems with known geometric data (radius) or chemical properties (electronegativity) are compared [22,23]. It is the aim of this paper to try a similar analysis with neutral aliphatic electrosorbates for which the dipole terms of S and water are most important. The behaviour of cyclic and aromatic compounds will be discussed in a following paper [24].

The first step of such an analysis will be a collection of thermodynamic data for many systems and substance classes. Then the data will be analysed with respect to the double-layer thickness, orientation, dipole terms and charge transfer as far as possible. It should be emphasized that the present approach is complementary to that of others for special substances. An excellent review by Trasatti [5] shows how electrosorption is usually handled. In the present work, detailed substance problems

8

may be underestimated, but general limitations of electrostatic theories are seen better.

(II) THERMODYNAMIC DATA

A full macroscopic description of reaction (1) can be obtained experimentally by means of thermodynamics if (1) is in equilibrium. In Section (IV), we present such thermodynamic data which were evaluated from the literature. The fundamentals of these evaluations are briefly discussed in this section; for further details and examples see refs. 13, 14 and 22.

With liquid metals, the surface tension σ can be measured as a function of the chemical potential $\mu_S = RT \ln c_S$ of S^{z-} and of the electrode potential ϵ. In the case of an excess of a surface-inactive supporting electrolyte (negligible effects of the diffuse layer), a number of important quantities can be obtained from the isotherms $\sigma = f(\mu_S, \epsilon)$:

the metal charge $q_m = -(\partial\sigma/\partial\epsilon)_{\mu_S}$ (3a)

the surface concentration $\Gamma_S = -(\partial\sigma/\partial\mu_S)_{\epsilon}$ (3b)

its maximum value Γ_{max}, and the potential of zero charge $\epsilon_N = \epsilon(q_m = 0, \Gamma_S = 0)$.

The second derivative

$$C_{ad} = -(\partial^2\sigma/\partial\epsilon^2)_{\mu_S} = (\partial q_m/\partial\epsilon)_{\mu_S} \tag{4}$$

yields the adsorption capacity C_{ad} which is connected with the adsorption isotherm. This must be distinguished from the double-layer capacity at constant surface concentration:

$$C_D = (\partial q_m/\partial\epsilon)_{\Gamma_S} \tag{5}$$

which usually has a small value $C_D < 30\ \mu F/cm^2$ and is connected with the double-layer structure. Further, the electrosorption valency γ can be evaluated from the derivatives

$$\gamma = (\partial\mu_S/\partial\epsilon)_{\Gamma_S}/F \tag{6}$$

and

$$\gamma = -(\partial q_m/\partial\Gamma_S)_{\epsilon}/F \tag{7}$$

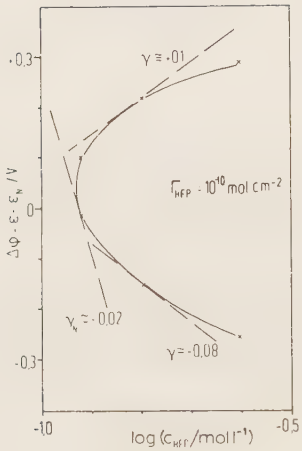
respectively. The potential dependence of γ is correlated with the change in C_D during adsorption [13,14]:

$$(\partial\gamma/\partial\epsilon)_{\Gamma_S} = -(\partial C_D/\partial\Gamma_S)/F \tag{8}$$

Information similar to eqns. (6) and (7) can be obtained from the shift of the potential of zero charge, ϵ_N, ($q_m = 0$; $\Gamma_S > 0$):

$$(\partial\epsilon_N/\partial\Gamma_S)_{q_m} = \gamma F/C_D \tag{9}$$

which is correlated to two other quantities, γ and C_D, and, consequently, is not so



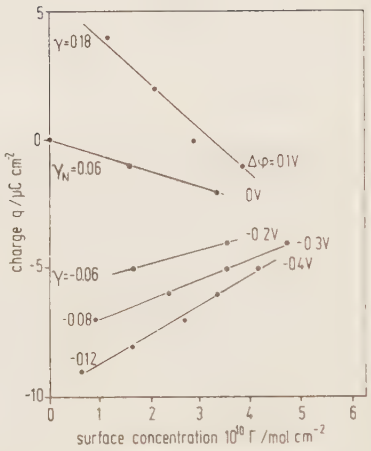


Fig. 2. ϵ/log c-plot for the adsorption of hexafluoropropane-2-ol (HFP) at mercury. $\Delta\varphi = \epsilon - \epsilon_\gamma$ = potential drop in the Helmholtz layer, c_{HFP} = concentration of HFP in the electrolyte in 0.5 M Na_2SO_4 solution. Surface concentration $\Gamma_{HFP} = 10^{-10}$ mol/cm^2. The dotted lines yield the electrosorption valency. Data from ref. 25.

Fig. 3. q/Γ-plot for the adsorption of t-butanol at mercury from 0.1 M Na_2SO_4 solutions. q = metal charge. $\Delta\varphi$ = potential drop in the Helmholtz layer. The given values of γ are obtained from the slopes of the straight lines. Data from ref. 26.

suitable for quantitative interpretations. The following discussions will be mainly based on the analysis of γ, Γ_{max}, C_D and $(\partial\gamma/\partial\epsilon)_{\Gamma_s}$. Therefore, the evaluation of these quantities will be demonstrated for some examples. Figure 2 shows a μ/ϵ-plot for the system Hg/hexafluoropropane-2-ol in aqueous solution at a surface concentration $\Gamma = 10^{-10}$ mol/cm^2, which means a coverage of ca. 0.2. Data were taken from ref. 25. A C-shaped μ/ϵ-isotherm is obtained which is typical for neutral molecules. The tangents of this curve at any potential yield γ according to eqn. (6). At ϵ_N we obtain a small negative value, $\gamma_N = -0.02$. With increasing ϵ, γ becomes positivive.

Figure 3 shows q/Γ-isotherms for the system Hg/t-butanol, 0.1 M $Na_2SO_4 \cdot$ aq according to data from ref. 26. From the slope of the curves, γ can be obtained according to eqn. (7). Since the q/Γ-isotherms are not always linear, it can be seen that γ depends slightly on Γ or on the coverage respectively. For $\Delta\varphi = \epsilon - \epsilon_N = 0$, i.e. at ϵ_N, we obtain a small positive value, $\gamma_N = +0.06$.

The most striking feature of Figs. 2 and 3 is the strong influence of ϵ on γ, which can cause a change in the sign. Some examples of $\gamma = f(\epsilon)$ with data from refs. 3, 14 and 25–28 are shown in Fig. 4. Usually, γ becomes positive with increasing potential; the opposite change for thiourea is very seldom observed (e.g. iodide [14]).

10

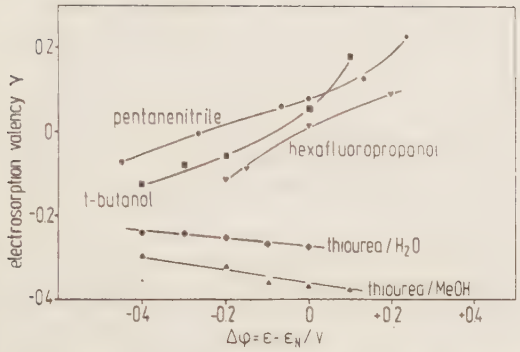


Fig. 4. Dependence of the electrosorption valency on the potential drop in the Helmholtz layer $\Delta\varphi$ for the adsorption of various neutral molecules at mercury from aqueous and methanol solutions. Data were taken from Figs. 2 and 3, and refs. 3, 14 and 25–28.

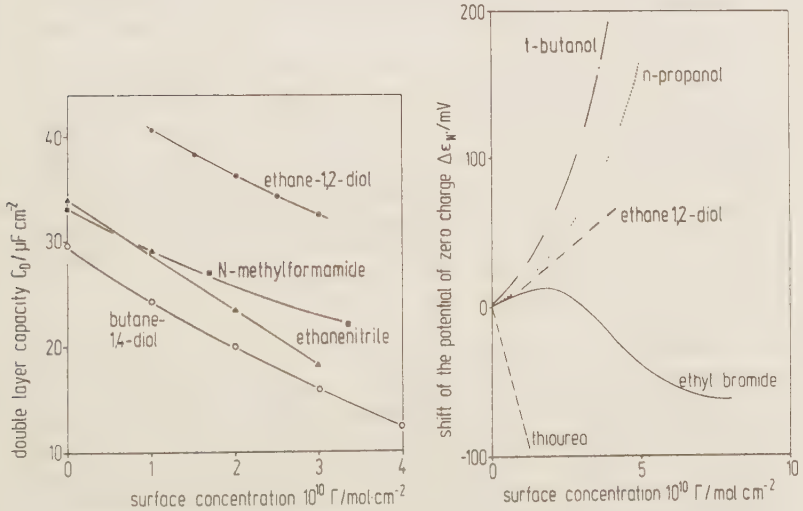


Fig. 5. Dependence of the double-layer capacity of mercury electrodes in aqueous solutions on the surface concentration of various neutral molecules. Data were taken from refs. 29–32.

Fig. 6. Shift of the potential of zero charge $\Delta\varepsilon_{N'} = \varepsilon_{N'} - \varepsilon_N$ of mercury electrodes with the surface concentration of neutral molecules. Data from refs. 5 and 26.

For a comparison of γ-values, $\gamma_N = \gamma(\epsilon_N)$ has to be chosen as a reference point [13,14]. If γ depends on θ, small values of $\theta \approx 0.1$–0.3 are preferable.

A plot of the dependence of the double-layer capacity C_D on Γ can be obtained from the vertical lines in q/Γ-plots like Fig. 3 [14]. Examples are given in Fig. 5. The slope of the lines yields the same information as Fig. 4 according to eqn. (8): a decrease in C_D means a positive potential dependence of γ. A linear slope means the applicability of the parallel condenser model $C_D = C_W(1-\theta) + C_S\theta$ with C_W and C_S equal to the capacities in pure water and at maximum coverage $\theta = 1$, respectively [6].

Figure 6 shows the shift of ϵ_N, with Γ for some organic molecules [5,26]. The slope of the lines is usually positive, but negative for thiourea. According to eqn. (9), this corresponds to the observed positive and negative electrosorption valencies divided by the double-layer capacity. Hence there is no new information. In special systems, e.g. ethyl bromide, such diagrams indicate a change of the sign of γ. The same result can be obtained from $\gamma(\Gamma)$.

(III) THERMODYNAMIC AND MICROSCOPIC DATA

A chemical understanding of electrosorption phenomena presumes the knowledge of microscopic data such as l, ν, λ, dipole moments m, orientation angle α ($\alpha = 0°$ for B in Fig. 1) and local field strength [2,4,13]. All these values cannot be obtained from macroscopic experiments, but models of electrosorption give some relation between both sets of data.

Some information on the double-layer thickness can be obtained from C_D, since the simple condenser model gives

$$C_D = DD_0/d \tag{10}$$

where D and D_0 are the dielectric constants of the medium and the vacuum, respectively, and d is the double-layer thickness. In the case of $\Gamma = \Gamma_{max}$ and oriented dipoles ($\alpha = 0°$), C_D reaches a minimum value C_{min}, which can be interpreted by $d \approx l_\perp$. For small angles, d can be approximated by $d \approx l_\perp \cos\alpha$; for large angles, the thickness of the molecule $l_{\perp,90}$ is a limiting value. Consequently,

$$C_{min} \approx DD_0/l_\perp \cos\alpha \approx DD_0/l_\perp \tag{11}$$

is a rough approximation. In case of $\Gamma < \Gamma_{max}$, even the assumption $d = l_\perp \cos\alpha$ may be invalid if ions come closer to the surface. Further, the water layer between S and the oHp can be considered, but the dielectric constant D_W of that will be high and the corresponding capacity term $1/C_W$ will be negligible.

The number of desorbed solvent molecules ν also depends on the orientation of the molecule, which is reflected in the molecular area. This can be correlated to the maximum surface concentration if Γ_{max} corresponds to $\theta_{max} = 1$:

$$A = \theta_{max}/\Gamma_{max}N_L \approx 1/\Gamma_{max}N_L \tag{12}$$

This value of A can be compared with the projections of Courtauld models. Of

course, they differ for parallel and perpendicular orientations. Using eqn. (12), we obtain the desorption number

$$\nu = A_S/A_{solv} \approx \Gamma_{max,solv}/\Gamma_{max,S} \tag{13}$$

Estimation of ν involve errors up to 40%, since $\theta = 1$ at Γ_{max} is uncertain and reasonable values of $\Gamma_{max,water}$ are in the range between 1.2 and 1.6×10^{-9} mol/cm^2 corresponding to a molecular area $A_{water} = 0.10$–0.14 nm^2 [33]. Here, we use only the number of water molecules desorbed from the metal surface, i.e. of the first layer, since the electric contribution of further layers will be negligible.

The electrosorption valency γ_N was related to the geometric penetration g of S^{z} into the double layer, λ and dipole terms by eqn. (2) [13]. The geometric factor g was defined by the local electric potential in the metal φ_m, in the electrolyte φ_e and in the adsorbed position φ_{ad}:

$$g = (\varphi_{ad} - \varphi_e)/(\varphi_m - \varphi_e) \tag{14}$$

The charge-transfer coefficient λ was defined by the difference between the real charge of the adsorbate z_{ad} and z [34]:

$$\lambda = z_{ad} - z \tag{15}$$

The dipole terms κ_i depend on the dipole moment m_i, the dipole orientation angle β, the elementary charge e and a length $l' = (\varphi_m - \varphi_e)/(\partial\varphi/\partial x)$ depending on the effective field strength $(\partial\varphi/\partial x)$ [13]:

$$\kappa_i = m_i \cos\beta/el' \tag{16}$$

Estimations of κ presume special assumptions on l' which can be approximated by the molecule length, l_i ($\alpha = 0$ or $180°$) or by the diameter $l_{i,90}$ of the flat molecule ($\alpha = 90°$).

Assuming $\beta \approx \alpha$, we obtain for the various orientations:

$$\begin{aligned} &\alpha = 0° \quad l = l_i \qquad \kappa_i = m_i/el_i \\ &\alpha = 90° \quad l' = l_{i,90} \qquad \kappa_i = 0 \\ &\alpha = 180° \quad l' = l_i \qquad \kappa_i = -m_i/el_i \end{aligned} \tag{17}$$

Combining eqns. (9), (11) and (2), an expression similar to eqn. (2) can be obtained for the shift of $\epsilon_{N'}$ ($q_m = 0$):

$$(\partial\epsilon_{N'}/\partial\Gamma_S)\,DD_O/F = \gamma l_i \cos\alpha \approx \gamma l_i = l_i(gz - \lambda(1-g)) + m_i/e - \nu m_{solv}/e \tag{18}$$

This expression, however, involves the approximation (11) and will not be as useful as eqn. (2).

Due to all these uncertainties, one has to be very careful with microscopic interpretations of the thermodynamic data of organic molecules. It may be useful, however, to try correlations between γ and the microscopic data if only one parameter changes. Similar to the successful correlations with inorganic ions [22], one may obtain an improved understanding of the electrosorption of aliphatic substances and some additional understanding of the double-layer structure.

(IV) RESULTS AND DISCUSSION

(IV.1) Summary of experimental data

The experimental data of q_m, Γ_S, μ_S, ϵ and C_D taken from the literature were evaluated corresponding to Figs. 2–5. The resulting values of γ, $d\gamma/d\epsilon$, C_{min} and Γ_{max} are collected in Table 1 together with the relevant microscopic data ν, l, m, and κ. The collection of data allows the following general conclusions:

(i) The electrosorption valencies of neutral molecules are small compared with those of ionic systems (see ref. 22). The order of magnitude is $0 < |\gamma| < 0.1$. On the whole, the accuracy of the data is not better than ± 0.02.

(ii) The γ_N-values are positive with the exception of negative ions (group A) and molecules with a strong electronegative group (group C). Thiourea is such a unique system that it will be discussed separately.

(iii) The potential dependence $(\partial\gamma/\partial\epsilon)_{\Gamma_S} \approx 0.3–0.7\ V^{-1}$ is positive and exceeds that of ionic systems. According to eqn. (8), it indicates the decrease in C_D with increasing coverage of organic substance in agreement with the small values of C_{min}.

(iv) The maximum surface concentration Γ_{max} of aliphatic substances is ca. 6×10^{-10} mol/cm^2 corresponding to a molecular area of 0.27 nm^2. This fits molecular models of alkanes with one functional group (0.22 nm^2). Γ_{max} of bifunctional molecules and some other molecules is smaller than 6×10^{-10} mol/cm^2, indicating flat orientations.

Corresponding to the models of Fig. 1, the substances have been subdivided into six groups: A to F. The grouping which was not always unambiguous was based on the known chemical structure, the experimental γ_N-values and, with smaller weight, some additional information on C_{min} and Γ_{max}.

(A) Ions have been collected in group A, since a dominating influence of the term gz is expected.

(B) Aliphatic compounds with one functional group and large positive γ_N have been summarized here. The value of $\gamma_N > 0.04$ is due to positive κ_ν terms. Butanol and pentanoic acid have been added in spite of $\gamma_N = 0.04$, since C_{min} and Γ_{max} indicate a perpendicular orientation.

(C) If strong dipoles interact with the metal surface ($\kappa_\nu < 0$), γ_N should be negative. Hence all simple neutral compounds with $\gamma_N < 0$ were collected here

(D) For some substances, $\gamma_N \approx 0.03–0.05$ is small and positive in spite of their large dipole moments. Further, the values C_{min} and Γ_{max} do not fit a perpendicular orientation. Hence a parallel orientation seems reasonable.

(E) In this group we put all the bifunctional aliphatic compounds.

(F) For some compounds, the molecular structure is complex and the grouping in B to E was not quite clear.

The series of monofunctional nitriles demonstrates such difficulties in the grouping of the substances. The γ_N-values increase from 0.04 (ethanenitrile) to 0.08 (pentanenitrile)with increasing chain length. Considering the almost constant capacities $C_{min} \approx 9\ \mu F/cm^2$, a flat orientation seems reasonable. The decreasing Γ_{max}-val-

TABLE 1

Data for the electrosorption of aliphatic substances on Hg-electrodes from aqueous solutions with an excess of the supporting electrolyte [a]

Adsorbate	γ_N	$\partial\gamma/\partial\epsilon$ /V^{-1}	C_{min}/ μF cm^{-2}	$\Gamma_{max} \times 10^{10}$/ mol cm^{-2}	ν	$m_i \times 10^{30}$/ C m	l_i/ nm	r_α	κ_i	Remarks: reference; method; θ
Water			16	12	–	6.13	0.3–0.4	–	−0.1	
(A) *ionic systems*										
Tetra-n-propylamine$^+$	+0.26									35; a
Butylamine$^+$	+0.17						0.89 (B)			3; c; 0
Triethylamine$^+$	+0.13									36; a
Glycine$^+$	+0.09						0.35 (D)			37
Butylsulfonic acid	−0.04						1.04 (B)			3; c; 0
(B) *Aliphatic chain X*	$\alpha = 0°$									
n-Propanol	+0.06	0.30	4.85	5.7	2.1	5.53	0.73	1.2	0.047	11, 38, 39; b, c; 0.5
n-Butanol	+0.04	0.40	4.8	5.2	2.3	5.59	0.87	1.1	0.04	3, 39–41; a, b, c; 0.5
Allylalcohol	+0.06		-	5.7	2.1	5.43	0.72	–	0.047	38; c; 0.5
2-Propyne-1-ol	+0.06	–	–	5.7	2.1	5.43	0.76	–	0.045	38; c; 0.5
Pentanal	+0.07		–	–	–	8.56	0.92	–	0.058	3; c; 0
Pentanoic acid	+0.04	0.40	4.4	4.8	2.5	≈ 2	0.95	1.1	0.013	3, 41; c; 0.5
(C)	$\alpha \approx 180°$									
Hexafluoropropan-2-ol	- 0.02	0.52	–	5.0	2.4	–	0.64	–	–	25; a; 0.2
Chloroform	−0.01	–	–	7.5	1.6	3.93	0.42	–	−0.058	42; c; 0
Dibutylsulfide	−0.06	–	–	> 3.3	3.6	5.23	0.7	–	−0.047	3; c; 0.5
Urea	−0.1	-	≈ 18	6.6	1.8	15.28	0.4	0.6	−0.24	19, 43; b
Thiourea	−0.27	0.1	≈ 19	7.0	1.7	16.28	0.5	0.5	−0.20	20, 21, 27, 44, 45; a, b, c
2-(Methylthio)-ethanol	0.004	0.28	11.8	7.7	1.6	1.43	0.70	0.5	−0.013	46; a

(D) *Other substances*	$\alpha = 90°$									
Ethanenitrile	+0.04	0.43	8.3	6.9	1.7	11.46	0.37	1.4		31; b
Propanenitrile	+0.05	0.31	9.4	5.9	2.0	11.85	0.43	1.1		47; b
2-Butanol	+0.04	–	4.8	4.9	2.4	5.56	0.54	1.9		48; b
3-Pentanol	+0.04	–	–	4.5	2.7	5.46	0.54	–		42; c; 0
N-Methylformide	+0.03	0.27	8.5	–	–	12.65	0.37	1.4		30, 49; b
Dimethylformamide	+0.05	0.20	6.8	3.8	3.1	12.65	0.37	1.7		30; b
(E) *Aliphatic chain - X_2*	$\alpha = 90°$									
Ethane-1,2-diol	+0.05	> 0	11.2	5.4	2.2	7.59	0.42	1.0		29; b
Butane-1,4-diol	+0.05	0.50	11.7	4.1	2.9	7.99	0.42	0.9		32; b; 0.7
2-Butyne-1,4-diol	+0.03	0.35	–	3.9	3.0	8.69	0.41	–		40; b
Succinodinitrile	+0.04	0.29	12.1	4.8	2.5	12.65	0.53	0.7		50; b
(F) *Miscellaneous*										
Butanenitrile	+0.06	0.63	8.5	5.3	2.3	11.52	0.53	1.0	0.14	51; b; 0.5
Pentanenitrile	+0.08	0.3	9.5	> 7	< 1.7	11.88	0.53	0.9	0.14	3, 52; c; 0.5
t-Butanol	+0.06	0.7	5.5	4.7	2.5	5.53	0.48 (B)	1.7	0.072	26, 53, 54; b
2-Methyl-butan-2-ol	+0.06	0.45	4.4	–	–	5.53	0.72 (B)	1.4	0.048	55, 56; a; 0.5
Diethylether	+0.1	0.4	–	5.8	2.1	3.83	0.47	–	0.051	40; b
Ethylpropionate	+0.08	0.4	–	–	–	5.80	0.96 (B) 0.37 (D)	–	0.038 0.10	57; a
1-Butanethiol	+0.02	–	–	–	–	4.93	0.89 (B) 0.41 (D)	–	0.034 0.075	3; c; 0
1-Butylamine (neutral)	+0.06	0.3	5.3	5.2	2.3	4.30	0.49 (B)	1.7	0.055	58; b
Glycine (neutral)	−0.12	–	–	–		52	0.35 (D)	–	0 (D)	37; b
Glycyl-glycine	0.0	0.9	12.2	–	–	92	0.35 (D)	1.1	0 (D)	59; a

[a] γ_N = electrosorption valency at the potential of zero charge ϵ_N. $d\gamma/d\epsilon$ = potential dependence. C_{min} = minimum double-layer capacity. Γ_{max} = experimental maximum surface concentration. ν = number of desorbed water molecules. m_i = dipole moment. l_i = molecule length calculated from Courtauld models for flat ($l_{i,90}$) and perpendicular ($l_{i,0}$ and $l_{i,180}$) orientations, respectively. r_a = ratio of molecule length $l_i(C)/l_{i,a,mod}$. $l_i(C)$ obtained from capacity with $D = 5$, $l_{i,mod}$ obtained from Courtauld model. κ_i = dipole term (models B, C, ... of Fig. 1). Remarks: reference, method of γ_N-evaluation (see ref. 22): (a) $(d\mu/d\epsilon)$ (eqn. 6), (b) $(dq/d\Gamma)$ (eqn. 7), (c) $(d\Delta G°/d\epsilon)$, and corresponding coverage θ.

ues (except pentanenitrile) parallel this tendency. Nevertheless, the contribution of the dipole term κ_S to γ_N seems to be appreciable, hence the placing of butanenitrile and pentanenitrile in group D is not possible.

(IV.2) The shift of the potential of zero charge

From plots like Fig. 6, the shift of the potential of zero charge $\epsilon_{N'}$ with a changing surface concentration Γ_S can be obtained. Historically, this shift yielded the first information on dipole orientation at the interface [6]. Some typical data are shown in Table 2 in the order of increasing shift of $\epsilon_{N'}$.

According Eqns. (9) and (18), respectively, $(\partial\epsilon_{N'}/\partial\Gamma)$ includes the same information as γ: in the case of neutral substances ($z = 0$) with negligible charge transfer ($\lambda = 0$), a negative shift of the potential of zero charge means the replacement of the water dipoles by larger dipoles oriented in the same direction [6]. A positive shift means the replacement of water dipoles by molecules with a smaller dipole moment or with the dipole moment oriented in the opposite direction. The comparison between $(\partial\epsilon_{N'}/\partial\Gamma)$ and experimental γ_N-values in Table 2 demonstrates this analogy of information. Since the analysis of eqn. (2) is easier than that of eqn. (18), we use the γ_N-values for further discussion.

TABLE 2

Shift of the potential of zero charge $\epsilon_{N'}$ with the surface concentration Γ_S of aliphatic substances at mean coverage $\theta \approx 0$. γ_N-values from Table 1 are included for comparison

	$(\partial\epsilon_{N'}/\partial\Gamma_N)\times10^{10}$/ V mol^{-1} cm^2	γ_N	Model
Thiourea	−0.1	−0.27	C
Urea	−0.030	−0.1	C
DMF	0.020	0.05	D
Propanenitrile	0.021	0.05	D
Succinodinitrile	0.026	0.04	E
n-Butanol	0.032	0.04	B
Diethylether	0.070	0.07	F

(IV.3) C_D and the thickness of the double layer

For microscopic interpretations of experimental data, the first question to be answered is that of the double-layer thickness which depends on the flat or perpendicular orientation. This should be reflected in the capacity C_D according to eqns. (10) and (11).

The simple condenser model, however, is valid only if the molecules are in a rigid, constant orientation, but reorientation processes give rising values of C_D. In most solvents, C_D has a hump near $\epsilon_{N'}$ but reaches a minimum value C_{min} at negative potentials. Then a strong orientation of the dipoles can be assumed, and, following Payne [60], C_{min} should be determined by l. In extending recent correlations [23], we

plotted $1/C_{min}$ vs. l for various alcohols at mercury and bismuth electrodes, respectively [39,61] (Fig. 7a). This diagram shows that for mercury as well as bismuth an almost straight line is obtained. The slope yields $D \approx 4.4$. This indicates a dielectric saturation in the high electric field strength ($\approx 10^7$ V cm^{-1}) and an orientation perpendicular to the surface. Hence, the thickness of the double layer is given by the length of the alcohol molecule. The same result was obtained by Eletskii and Pleskov [62] from photoemission experiments. The analysis by Salem [63] who obtained a linear decrease in C_D with increasing polarizability α_p means qualitatively the same effect since α_p is proportional to the molar volume V:

$$\alpha_p = \frac{(D-1)}{(D+2)} \frac{V}{N_L} \frac{3}{4\pi} \tag{19}$$

With constant D and constant surface concentration of aliphatic alcohols, α_p parallels an increasing double-layer thickness.

We plotted the values of $1/C_{min}$ of Table 1 vs. the corresponding thickness of the double layer given by l_i (groups B and C) and $l_{i,90}$ (groups D and E), respectively (Fig. 7b). The experimental values are scattered around a straight line which means that at the potentials where the minimum capacity is measured the orientation presumed in Table 1 represents the experimental data reasonably. The interpretation of the capacity data with an almost constant $D \approx 5$ to 6 and a changing double-layer thickness is reasonable. The alternative explanation by a change of D at almost constant l could give the same result, but this seems less probable. This discussion refers to C_{min} at a certain potential. At other potentials, however, reorientations can occur, and differing models must be used. Further, it must be mentioned that some systems do not fit this simple model. For example, the isomeric alcohols have very small capacities, which may be due to smaller dielectric constants. Thiourea has a

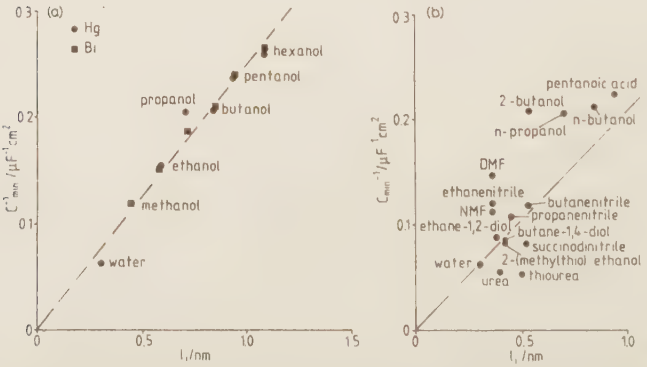


Fig. 7. Dependence of the reciprocal minimum capacity $C_{D,min}$ on the length l of the molecule. (a) Alcohols at bismuth and mercury electrodes [39,61]; (b) various electrosorbates in aqueous solutions. Data and orientation from Table 1.

much larger capacity due to a higher dielectric constant, which may be caused by the partial charge transfer (see Section IV.7).

The validity of the proposed models can also be seen from the ratio $r_a = l_i(C)/l_{i,a,\mathrm{mod}}$ given in Table 1, where $l_i(C)$ is the length from the capacity and $l_{i,a,\mathrm{mod}}$ is the length or the diameter of the molecule for the presumed orientation. Taking $D = 5$, we calculated $l_i(C)$ by approximation (11). $r = 1$ means that the proposed model is reasonable; $r_i > 1$ indicates an overestimation of $l_i(C)$ or a too small model value $l_{i,a,\mathrm{mod}}$.

The decrease in C_D from water (30 μF/cm^2 at ϵ_N) to that for the electrosorbate ($C_{\min} = 5$–10 μF/cm^2) is also reflected in the value of $d\gamma/d\epsilon$ according to eqn. (8). For some systems, this thermodynamic relation was proved by comparison of the values $d\gamma/d\epsilon$ with the change of the double-layer capacity obtained from plots like Fig. 5. The obtained values are consistent with deviations only within the limits of experimental determination errors, i.e. 20%. From Table 1, we see that for most substances $d\gamma/d\epsilon \approx +0.3$ to 0.4 V^{-1}, which corresponds to a capacity decrease $dC_D/d\Gamma \approx 3$ to 4×10^4 F/mol. In this case, $d\gamma/d\epsilon$ is determined mainly by the increase in double-layer thickness, and not by a charge transfer λ which should yield $d\gamma/d\epsilon < 0$ [14]. This result shows that λ is negligible for most aliphatic compounds (groups A, B, D, E and F). There is only one negative coefficient, $d\gamma/d\epsilon = -0.1$, for thiourea, which indicates a charge transfer as explained in Section (IV.7).

(IV.4) Ionic systems

The data in Table 1 demonstrate that the ionic systems must be discussed separately. The γ-values of the positive organic ions clearly exceed the values of the neutral aliphatic compounds and are similar to those inorganic ions which are adsorbed without charge transfer, e.g. the alkali metal ions. Therefore, it is reasonable to interpret the γ-value by the geometric penetration of the ion into the double layer according to eqn. (14). A small contribution of water desorption of ca. 0.03 can be subtracted. Then, we obtain from $\gamma_N = 0.13$ to 0.26 g-values between 0.1 and 0.2. For the anion of butylsulphonic acid, the correction for water desorption yields a value of 0.07 for the geometric factor. Compared with the inorganic systems, where $g = 0.2$ was obtained, these small values of the geometric factors look reasonable, since the large ions do not penetrate so deep into the double layer, which is built up by water molecules mainly ($\theta_{org} < 0.1$) and the oHp corresponds to that of model A in Fig. 1. Similar conclusions can be drawn for the aromatic and heterocyclic ions which will be discussed in a following paper [24].

(IV.5) Water desorption

Using eqn. (13) and $A_{\mathrm{water}} \approx 0.14$ nm^2, we calculated the ν-values given in Table 1. For group B we obtain $\nu \approx 2$. The scattering of ± 0.3 is not surprising, since not all $\Gamma_{\max}$-values are very accurate. For some substances of groups D and E, ν often exceeds the value $\nu \approx 2$, indicating a larger A-value of the molecule, e.g. for

3-pentanol and DMF. On the other hand, for some large molecules, e.g. t-butanol and chloroform, the ν-values are small indicating a surprisingly high packing density of the adsorbed substance. Moreover, reorientation processes cause deviation from simple predictions, e.g. if a flat adsorbed molecule rotates to a perpendicular orientation. Therefore, estimations of ν by eqn. (13) need not be valid at lower surface concentrations.

The results of this section are in general agreement with common ideas of water desorption, and the values of ν will be used in the following section for an estimation of the dipole terms $\nu\kappa_W$. For a complete thermodynamic analysis, the water molecules of the second and further layers should also be discussed [64,65].

(IV.6) The influence of the dipole moments

Recently, the influence of the dipole moments was analysed by Schuhmann and co-workers [66] using the charge q_{max} at maximum adsorption [5]:

$$q_{max} = -4(m_W/D_W - m_S/D_S)/(1/C_S - 1/C_W) \quad (20)$$

A linear approximation

$$q_{max} = a - bm_S \quad (21)$$

was used in spite of changing values of ν, D_S and C_S. Moreover, the field strength is not constant. Hence we believe that the following analysis of γ-values is simpler and more correct.

With neutral aliphatic systems, the charge term $gz = 0$ and the charge transfer term can be neglected ($\partial C_D/\partial\Gamma \ll 0$). Therefore the γ_N-values will depend only on the dipole terms. As Table 1 shows, the number of desorbed water molecules is $\nu \approx 2$. That means that the contribution of water desorption is almost constant. We calculated the term κ_S for the systems of groups B and D, assuming an angle $\alpha = 0°$ and for C assuming $\alpha = 180°$ with the values l_i using eqn. (17). For the systems in group C, κ_S is negative.

To test the validity of eqn. (2), we plotted the experimental γ_N-values of groups B and C vs. the dipole terms κ_S (Fig. 8). The behaviour expected from eqn. (2) is indicated in the inset (lines for $d\gamma/d\kappa_S = 1$ and 0, respectively, and $\nu = 2$ and 4, respectively. Anodic charge transfer should shift the experimental values to the negative side as indicated by the arrow).

In Fig. 8, most of the experimental points are scattered around a straight line; a definite deviation is observed only for the sulphur compounds dibutylsulfide and thiourea indicating an anodic charge transfer. The slope of the line $d\gamma/d\kappa_S \approx 0.6$ means that the influence of the dipole moments is clearly less than expected from eqns. (2) and (16).

The extrapolation to $\kappa_S = 0$ yields reasonable contributions of water desorption of about $\nu\kappa_W = -0.03$ for two water molecules and -0.015 for one water molecule, respectively. This value is again much smaller than the value calculated for a complete orientation of water dipoles, $\kappa_{W,max} \approx -0.1$ [14]. In general, various effects

20 .

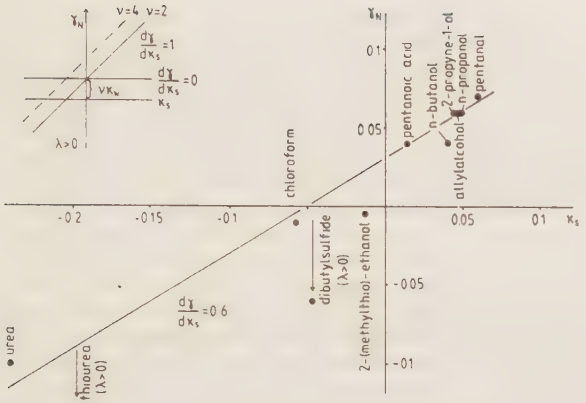


Fig. 8. Dependence of the electrosorption valency γ_N on the dipole terms κ_s for the substances of groups B and C of Table 1. The inset demonstrates the expectations from eqn. (2). Systems with expected charge transfer are marked by vertical arrows.

may contribute to a smaller influence of the κ-terms than predicted by eqn. (16). These are the polarizability of the dipoles and incomplete orientation, or an overestimation of the effective field strength at the site of the dipole moment.

For the systems of groups D and E, we had to conclude from the small, constant γ_N-values and the capacity measurements that these molecules are adsorbed flat on the surface. In the case of model D, the dipole term should vanish, but in the case of model E it should have an influence. To test these various possibilities, we plotted in Fig. 9 the dependence of the experimental γ_N-values on the dipole moment m_i of the

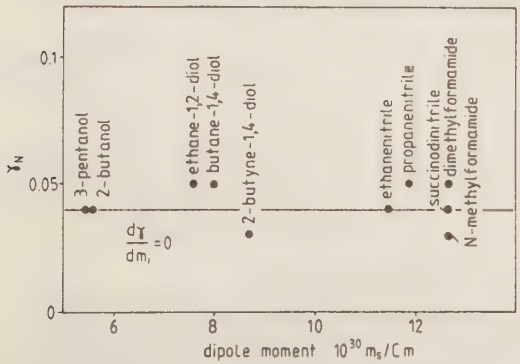


Fig. 9. Dependence of groups D and E on the dipole moment.

adsorbed substance. For all substances, γ_N seems to be independent of the dipole moment, and consequently independent of the κ-term of eqn. (16). Hence, model D can be favoured from the results of this plot. Another explanation is a compensation of the dipole moments if they are in a trans-position which can be discussed, for example, for ethane-1,2-diol [29]. The conclusion of a flat orientation is in agreement with that from the capacity for groups D and E. A special case is that of glycine and glycyl-glycine with the extreme large dipole moment. Here again the γ_N-values indicate a flat orientation [37,59].

(IV.7) Urea and thiourea

Thiourea is a system which has fascinated electrochemists for many years. The data of various authors are summarized in Table 3. It has been shown recently [14] that the electrosorption valency of thiourea can be explained by the influence of a large dipole moment. The extended analysis of various systems shown in Fig. 8, however, demonstrates that the influence of the dipole terms is overestimated in electrostatic calculations, and that an anodic charge transfer from thiourea to the mercury surface must be taken into account. For quantitative calculations, it seems to be better to start with the difference between urea (Hg/U) and thiourea (Hg/TU), which have the same dipole moment, and a similar thickness. If we interpret the γ_N-value of urea with a negligible charge transfer, we obtain a value for the dipole term from the experimental value of γ_N of urea, $\gamma_{N,U}$.

$$\gamma_{N,U} = -\lambda(1-g) + \kappa_U - \nu\kappa_W \approx \kappa_U - \nu\kappa_W \qquad (22)$$

Since $\gamma_{N,U} = -0.1$ and $\nu\kappa_W \approx -0.03$, we get

$\kappa_U \approx -0.13$

TABLE 3

Electrosorption data for urea (U), thiourea (TU0, allylthiourea (ATU), phenylthiourea (PRU) and tetramethylthiourea (TMTU) from aqueous solutions at low coverages [a]

Metal/ adsorbate	γ_N	Ref.; method	$\nu\Delta\kappa_W$	λ (eqn. 20)	$\lambda(\Delta\kappa)$	λ(Kopp)	$\Delta H_B^\circ(M_\nu\text{-S})$/ kJ mol^{-1}
Hg/U	−0.1	19, 43; b		0			
Au/TU	−0.13	70; a	−0.05	+0.04	−0.03	−0.09	+28.84
Bi/TU	−0.17	71; b	+0.05	+0.09	+0.15	+0.09	−61.03
Hg/TU	−0.27	20, 21, 27, 44, 45; a, b, c	−	+0.2	+0.2	−0.14	−58.10
Cd/TU	−0.3	72; b	+0.1	+0.25	+0.375	+0.31	−144.21
Hg/ATU	−0.22	73; a					
Hg/PTU	−0.08	74; a					
Hg/TMTU	−0.14±0.1	75; b					

[a] γ_N was obtained by methods a, b and c as given in Table 1. $\Delta\kappa_W$ = corrections for water orientation relative to Hg. Estimations of λ by eqn. (22) with $\Delta\kappa_W \approx 0$ and the assumption $1-g \approx 0.8$. $\lambda(\Delta\kappa)$ = estimations by eqn. (22) and corrections for $\Delta\kappa_W$. λ(Kopp) = estimations using the assumptions κ_{TU} = −0.2, the given values of $\Delta\kappa_W$ and $1-g \approx 0.8$ [67]. $\Delta H_B^\circ(M_\nu\text{-S})$ = Standard enthalpy of formation of the sulfide M_ν-S referred to 1 mol S [68,69].

22

Similar values $\kappa_U \approx \kappa_{TU}$ could be expected for thiourea and we obtain

$$\gamma_{N,TU} = -\lambda(1-g) + \kappa_{TU} - \nu\kappa_W \approx -\lambda(1-g) + \gamma_{N,U}$$

$$\lambda(1-g) \approx -\gamma_{N,TU} + \gamma_{N,U} = +0.17 \qquad (23)$$

From this comparison, we obtain with $(1-g) \approx 0.8$ a charge transfer of ca. 0.2. This exceeds the value calculated recently from simple electrostatic data [14]. The conclusion of an anodic charge transfer is also supported by the negative derivative $d\gamma/d\epsilon = -0.1\ V^{-1}$ (Fig. 4). In spite of the increasing molecule length, the capacity of a mercury electrode increases during the adsorption of thiourea, indicating $\lambda > 0$. If such an interpretation is correct, the charge transfer should depend on the strength of the metal/sulfur bond. Taking eqn. (23) for all metals with the same value of urea adsorption, the change of γ_N is already a measure of the increase of charge transfer.

To test such an analysis we plotted in Fig. 10 the experimental γ_N-values and the calculated values of the charge transfer term vs. the enthalpy of formation of the corresponding metal sulfide M_x-S. There is a scattering of the experimental values, but a tendency of γ_N decreasing with increasing bond strength and a corresponding increasing charge transfer are indicated.

A more refined calculation would take into account the smaller water orientation at gold, and the increasing orientation at bismuth and cadmium relative to mercury. Corresponding values of $\Delta\kappa_W$ and the estimated values of λ are also given in Table 3. On the other hand, the calculated value of $\kappa_{TU} = -0.2$ can be taken as a starting point of the analysis [67]. Using this value and estimated values of water orientation,

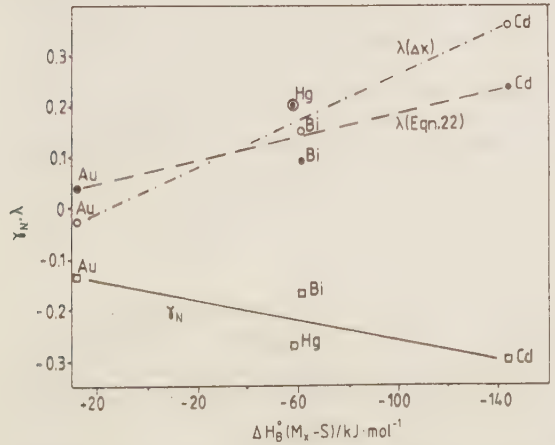


Fig. 10. Dependence of the electrosorption valency and charge-transfer coefficient of thiourea adsorption at various metals on the standard enthalpy of formation of the corresponding metal sulfides [68,69]. Data are taken from Table 3.

the charge-transfer terms given in the seventh column of Table 3 were obtained by Koppitz. It is clear from these data that all three methods yield different charge-transfer values. The qualitative tendency, however, is in parallel with the increase of the enthalpy of the corresponding metal/sulfur bond. Hence, the estimation of an anodic charge transfer of ca. 0.1–0.2 electrons in the case of mercury and bismuth 0.3 for cadmium, and $\lambda \approx 0$ for Au seems to be reasonable.

In non-aqueous solvents, the electrosorption valency of thiourea is always negative, $\gamma_N \approx -0.3$; only for DMF is a larger value of -0.62 obtained. The data are summarized in Table 4. The value of γ_N given by eqn. (14) will be influenced by the dipole terms of the solvent κ_{solv}, by the change of the double-layer thickness, and a corresponding increase in the geometric factor g and charge transfer λ dependent on the solvation of the partially charged species. The influence of the solvent terms may be small, probably ca. 0.05. Then the charge-transfer term $\lambda(1-g)$ is constant for most solvents and similar to that for water. Since the charge of the adsorbed species of ca. $+0.2$ is small, we also expect a small change of λ with changing solvation. This means that the geometric penetration $(1-g)$ also does not change for most solvents in spite of the slight decrease in C_{min}. Only for DMF does there seem to be a larger contribution of $1-g$ similar to the effects observed with anions and cations [23].

The adsorption of phenylthiourea (PTU) indicates interesting transitions between various orientations [74]. At low potentials, the γ-value is small, indicating a flat orientation of the phenyl-ring. At higher potentials, however, the absolute value increases drastically, indicating bond formation between the mercury and the sulfur atom. For allylthiourea (ATU) and tetramethylthiourea (TMTU), the results differ [73,75]. The γ_N-values are smaller than that for TU but remain negative, indicating the dominating contribution of a large dipole term and a (smaller) λ-coefficient. The potential dependence $d\gamma/d\epsilon \approx +0.2\ V^{-1}$, however, is positive in strong contradiction to thiourea. This means that the increase in the double-layer thickness dominates ($\partial C_D/\partial\Gamma < 0$) and the contribution of λ ($d\lambda/\partial\epsilon > 0$ causes $\partial C_D/\partial\Gamma > 0$) is small. Figure 4 shows, for comparison, the slight negative potential dependence of the γ-values for thiourea.

TABLE 4

Electrosorption data for thiourea at mercury Hg/TU from non-aqueous solvents

System	Solvent	γ_N	Ref.; method	C_{min}/ $\mu F\ cm^{-2}$
Hg/TU	FA	−0.24	76, 77; b	12.5
Hg/TU	H_2O	−0.27	20, 21, 25, 44, 45; a, b, c	16
Hg/TU	EC	−0.32	77; b	–
Hg/TU	MeOH	−0.35	28; b	8.7
Hg/TU	DMF	−0.62	77; d	6.8

[a] EC = ethylene carbonate; method a, b, c as in Table 1; d: γ_N from ratio of capacities [22].

24

(V) CONCLUSIONS

The process of electrosorption of organic molecules can be approximated by various molecular electrostatic models. One has clearly to distinguish between reliable experimental thermodynamic data and reasonable but arbitrary interpretations since the number of variables always exceeds the number of experimental data. The common method applied for many systems consists of a careful thermodynamic analysis of a special system and following electrostatic calculations. Due to many unknowns as of orientation, dipole moments, dielectric constants and geometric factors these interpretations are in general speculative. The present approach consists of a comparison of the thermodynamic data of various systems with the predictions from electrostatic calculations. This method eliminates some errors of electrostatic calculations, but it introduces others due to the different orientations of the molecules and the differing geometric parameters of various electrosorption systems. One has to keep in mind that the alternative approach used here also has the character of speculations since various assumptions must be used.

In spite of these general limitations the present analysis of the thermodynamic data shows that a summary of many data allows a rough estimation of molecule orientation, water desorption, influence of dipole terms and charge transfer. The estimation of double-layer thickness and water desorption seems reasonable. The geometric penetration of ions into the double layer is similar to that of inorganic ions. The influence of the dipole terms is much smaller than that calculated from simple electrostatic models. This effect seems to be due to depolarization as well as reorientation processes of the dipoles. So far the present analysis justifies the common view of aliphatic electrosorption with only slight modifications. A special advantage of this analysis is a better estimation of γ. In contrast to inorganic systems the charge transfer is negligible for all aliphatic systems with the exception of mercaptans. To our knowledge this is the first realistic approach to the charge-transfer problem, since in earlier calculations by Lorenz the dipole terms were neglected.

A special problem of such an analysis is the consistency of conclusions taken for various conditions. For example the maximum capacity, the number of desorbed molecules and the analysis of the electrosorption valency refer to different states of the system, and one has to keep in mind that all molecular interpretations derived here give some information, but not a complete description of a special system.

ACKNOWLEDGEMENTS

The support of this work by the Fonds der Chemischen Industrie and the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged. We are obliged to the Max-Buchner-Stiftung for the Erich-Rassau-Stipendium for D. Rolle.

REFERENCES

1 A. Frumkin, Z. Phys., 35 (1926) 792.
2 J.A.V. Butler, Proc. R. Soc. A, 122 (1929) 399

3 E. Blomgren, J.O'M. Bockris and C. Jesch, J. Phys. Chem., 65 (1961) 2000.
4 R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 397.
5 S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 53 (1974) 335.
6 B.B. Damaskin, O.A. Petrii and V.V. Batrakov, Adsorption of Organic Compounds on Electrodes. Plenum Press, New York, 1971.
7 W. Vielstich, Fuel Cells, Wiley Interscience, London, New York, 1970; B.E. Conway in S. Trasatti (Ed.), Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1981, p 433.
8 F. Beck, Elektroorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
9 J.W. Schultze and M.A. Habib, J. Appl. Electrochem., 9 (1979) 255.
10 J.O'M. Bockris, M.A.V. Devanathan and K. Müller, Proc. R. Soc. A, 274 (1963) 55.
11 U. Gaunitz and W. Lorenz, Collect. Czech. Chem. Commun., 36 (1971) 796.
12 H. Jehring, Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie, Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
13 K.J. Vetter and J.W. Schultze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76 (1972) 920, 927.
14 J.W. Schultze, Proceedings of the IInd International Summer School on Quantum Mechanical Aspects of Electrochemistry, Ohrid, Center for Application of Radioisotopes in Science and Industry, Skopje, 1972, p. 101; J.W. Schultze and K.J. Vetter, J. Electroanal. Chem., 44 (1973) 63.
15 B.B. Damaskin, J. Electroanal. Chem., 23 (1969) 431.
16 A. Frumkin, B.B. Damaskin and O. Petrii, J. Electroanal. Chem., 53 (1974) 57.
17 K.J. Vetter and J.W. Schultze, J. Electroanal. Chem., 53 (1974) 67.
18 A. Frumkin, B.B. Damaskin and O. Petrii, Z. Phys. Chem. Leipzig, 256 (1975) 4.
19 R. Parsons, R. Peat and R.M. Reeves, J. Electroanal. Chem., 62 (1975) 151.
20 W. Lorenz and G. Krüger, Z. Phys. Chem., 221 (1962) 231.
21 R. Parsons and P.C. Symons, Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 1077.
22 J.W. Schultze and F.D. Koppitz, Electrochim. Acta, 21 (1976) 327.
23 F.D. Koppitz and J.W. Schultze, Electrochim. Acta, 21 (1976) 337.
24 F.D. Koppitz, J.W. Schultze and D. Rolle, in preparation.
25 R. Pedriali and J. Kůta, J. Electroanal. Chem., 51 (1974) 395.
26 A. De Battisti, B.A. Abd-El-Nabey and S. Trasatti, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 72 (1976) 2076.
27 R. Parsons, Proc. R. Soc. A, 261 (1961) 79.
28 J.D. Garnish and R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 63 (1967) 1754.
29 S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 28 (1970) 257.
30 R. Payne, J. Electroanal. Chem., 47 (1973) 265.
31 A. De Battisti and S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 48 (1973) 213.
32 F. Pulidori, G. Borghesani and R. Pedriali, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74 (1978) 79
33 J.W. Schultze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73 (1969) 483
34 W. Lorenz, J. Electroanal. Chem., 80 (1977) 1.
35 J. Kůta and I. Smoler, Collect. Czech. Chem. Commun., 40 (1975) 225.
36 H.A. Laitinen and B. Mosier, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 2363.
37 L.M. Baugh and R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 41 (1973) 311.
38 R.G. Barradas and P.G. Hamilton, Can. J. Chem., 43 (1965) 2468.
39 R.Ya. Pullerits, M.E. Moldau and U.V. Palm, Elektrokhimiya, 11 (1975) 487.
40 E. Dutkiewicz, J.D. Garnish and R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 16 (1968) 505.
41 D.E. Broadhead, K.G. Baikerikar and R.S. Hansen, J. Phys. Chem. 80 (1976) 370.
42 D.E. Broadhead, R.S. Hansen and G.W. Potter, Jr., J. Colloid Interf. Sci., 31 (1969) 61.
43 A.N. Frumkin, Ergebn. Exakten Naturwiss., 7 (1928) 258.
44 B. Case and F.C. Anson, J. Phys. Chem., 71 (1967) 402.
45 F.W. Schapink, M. Oudeman, K.W. Leu and J.N. Helle, Trans. Faraday Soc., 56 (1960) 415.
46 O. Ikeda, K. Kogō and H. Tamura, J. Electroanal. Chem., 95 (1979) 177.
47 B.A. Abd-El-Nabey and S. Trasatti, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71 (1975) 1230.
48 K.G. Baikerikar and R.S. Hansen, J. Colloid Interf. Sci., 63 (1978) 36
49 W.R. Fawcett and R.O. Loufty, J. Electroanal. Chem., 39 (1972) 185.

26

50 A. De Battisti, V. Faggiano and S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 73 (1976) 327.
51 R. Amadelli, A. Daghetti, L. Vergano, A. De Battisti and S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 100 (1979) 379.
52 R.S. Hansen, R.E. Minturn and D.A. Hickson, J. Phys. Chem., 61 (1957) 953.
53 F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali and C. Bighi, J. Electroanal. Chem., 72 (1976) 65.
54 F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali and C. Bighi, Ann. Chim., 65 (1975) 581.
55 W. Lorenz, F. Möckel and W. Müller, Z. Phys. Chem. NF, 25 (1960) 145, 161.
56 A.N. Frumkin and B.B. Damaskin in J.O'M. Bockris and B.E. Conway (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 3, Butterworths, London, 1964.
57 A.V. Vosekalis, R.I. Kaganovich, B.B. Damaskin and O.V. Kiseleva, Elektrokhimiya, 10 (1974) 982.
58 G. Borghesani, Electrochim. Acta, 28 (1983) 483.
59 L.M. Baugh and R. Parsons, Croat. Chem. Acta, 45 (1973) 127.
60 R. Payne, Adv. Electrochem., 7 (1969) 1.
61 B.B. Damaskin, A.A. Survila and L.E. Rybalka, Elektrokhimiya, 3 (1967) 146.
62 V.V. Eletskii and Yu.V. Pleskov, Elektrokhimiya, 10 (1974) 179.
63 R.R. Salem, Zh. Fiz. Khim., 43 (1969) 1028.
64 D.M. Mohilner, H. Nakadomari and P.R. Mohilner, J. Phys. Chem., 81 (1977) 244.
65 R. Bennes, J. Electroanal. Chem., 105 (1979) 85.
66 H. Raous, D. Schuhmann, E. Tronel-Peyroz and P. Vanel, J. Electroanal. Chem., 137 (1982) 393.
67 F.D. Koppitz, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1977.
68 J. D'Ans and E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer, Berlin, 1967.
69 Handbook of Chemistry and Physics, 61st ed., CRC Press, Cleveland, OH, 1980–81.
70 H. Wroblowa and M. Green, Electrochim. Acta, 8 (1963) 679.
71 U.V. Palm, Yu.I. Erlikh and T.E. Erlikh, Elektrokhimiya, 10 (1974) 1180.
72 L.E. Rybalka and B.B. Damaskin, Elektrokhimiya, 9 (1973) 1062.
73 D. Schuhmann, R. Bennes, P. Vanel and D. Bellostas, J. Electroanal. Chem., 101 (1979) 73.
74 E.N. Protskaya, V.M. Gerovich and B.B. Damaskin, Elektrokhimiya, 8 (1981) 1141.
75 O. Ikeda, H. Jimbo and H. Tamura, J. Electroanal. Chem., 137 (1982) 127.
76 E. Dutkiewicz and R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 11 (1966) 196.
77 W.R. Fawcett and M.D. Mackey, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70 (1974) 947.

VI. LITERATURVERZEICHNIS

/1/ Electrosorption, Ed. von E.Gileadi, Plenum Press, New York (1967)

/2/ B.B.Damaskin, O.A.Petrii, V.V.Batrakov, Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, Plenum Press, New York (1971)

/3/ H.Jehring, Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie, Akademie Verlag, Berlin (1974)

/4/ S.Trasatti, J. Electroanal. Chem. 53, 335 (1974)

/5/ J.W.Schultze, K.J.Vetter, J. Electroanal. Chem. 44, 63 (1973)

/6/ J.W.Schultze, F.D.Koppitz, Electrochim. Acta 21, 327 (1976)

/7/ H.Gerischer, D.M.Kolb, M.Przasnyski, Surf. Sci. 43, 662 (1974)

/8/ D.Döhnert, J.Koutecky, J.W.Schultze, J. Electroanal. Chem. 82, 81 (1977)

/9/ A.A.Kornyshev, W.Schmickler, J. Electroanal. Chem. 185, 253 (1985)

/10/ W.Lorenz, J. Electroanal. Chem. 191, 31 (1985)

/11/ L.L.Miller, G.D.Nordblom, E.A.May, J. Org. Chem. 37, 916 (1972)

/12/ M.J.S.Dewar, J.A.Hashmall, N.Trinajstic, J. Am. Chem. Soc. 92, 5555 (1970)

/13/ L.E.Lyons, Nature 166, 193 (1950)

/14/ G.J.Hojtink, Rec. Trav. Chim. 74, 1525 (1955)

/15/ I.Nenner, G.J.Schulz, J. Chem. Phys. 62, 1747 (1975)

/16/ G.Borghesani, Electrochim. Acta 28, 483 (1983)

/17/ K.J.Vetter, J.W.Schultze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 920,927 (1972)

/18/ A.N.Frumkin, Z. Phys. 35, 792 (1926)

/19/ R.Parsons, J. Electroanal. Chem. 7, 136 (1964)

/20/ R.S.Hansen, D.J.Kelsh, D.H.Grantham, J. Phys. Chem. 67, 2316 (1963)

/21/ B.B.Damaskin, Elektrokhimiya 6, 1135 (1970)

/22/ D.Schuhmann, J. Electroanal. Chem. 201, 247 (1986)

/23/ M.A.Habib, Advances in Modern Electrochemistry Vol. 12 (1977)

/24/ R.Parsons, Electrochim. Acta 29, 1563 (1984)

/25/ S.Trasatti, J. Electroanal. Chem. 33, 351 (1971)

/26/ S.Trasatti, J. Electroanal. Chem. 64, 128 (1975)

/27/ S.Trasatti, Electrochim. Acta 28, 1083 (1983)

/28/ J.O'M.Bockris, M.A.Habib, Electrochim. Acta 22, 41 (1977)

/29/ U.Gaunitz, W.Lorenz, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 796 (1971)

/30/ J.W.Schultze, Third Int. Symp. on Electrode Processes, S. 167, Boston (1979)

/31/ F.D.Koppitz, J.W.Schultze, D.Rolle, J. Electroanal. Chem. 170, 5 (1984)

/32/ V.I.Minkin, O.A.Osipov, Yu.A.Zhdanov, Dipole Moments in Organic Chemistry, Plenum Press, New York (1970)

/33/ A.V.Vosekalis, R.I.Kaganovich, B.B.Damaskin, O.V.Kiseleva, Elektrokhimiya 10, 982 (1974)

/34/ F.D.Koppitz, Dissertation, Freie Universität Berlin (1977)

/35/ Handbook of Spectroscopy, Ed. von J.W.Robinson, CRC Press, Cleveland, Ohio (1974)

/36/ J.O'M.Bockris, E.Gileadi, K.Müller, Electrochim. Acta 12, 1301 (1967)

/37/ E.Blomgren, J.O'M.Bockris, C.Jesch, J. Phys. Chem. 65, 2000 (1961)

/38/ R.S.Hansen, R.E.Minturn, D.A.Hickson, J. Phys. Chem. 61, 953 (1957)

/39/ A.De Battisti, B.A.Abd-El-Nabey, S.Trasatti, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 72,2076 (1976)

/40/ F.Pulidori, G.Borghesani, R.Pedriali, C.Bighi, J. Electroanal. Chem. 72, 65 (1976)

/41/ F.Pulidori, G.Borghesani, R.Pedriali, C.Bighi, Ann. Chim. 65, 581 (1975)

/42/ R.G.Barradas, P.G.Hamilton, Can. J. Chem. 43, 2468 (1965)

/43/ R.Ya.Pullerits, M.E.Moldau, U.V.Palm, Elektrokhimiya 11, 487 (1975)

/44/ B.B.Damaskin, A.A.Survila, L.E.Rybalka, Elektrokhimiya 3, 146 (1967)

/45/ E.Dutkiewicz, J.D.Garnish, R.Parsons, J. Electroanal. Chem. 16, 505 (1968)

/46/ D.E.Broadhead, K.G.Baikerikar, R.S.Hansen, J. Phys. Chem. 80, 370 (1976)

/47/ O.Ikeda, K.Kogo, H.Tamura, J. Electroanal. Chem. 95, 177 (1979)

/48/ O.Ikeda, H.Jimbo, H.Tamura, J. Electroanal. Chem. 137, 127 (1982)

/49/ W.Lorenz, G.Krüger, Z. Phys. Chem. 221, 231 (1962)

/50/ R.Parsons, P.C.Symons, Trans. Faraday Soc. 64, 1077 (1968)

/51/ R.Parsons, Proc. Roy. Soc. A 261, 79 (1961)

/52/ B.Case, F.C.Anson, J. Phys. Chem. 71, 402 (1967)

/53/ F.W.Schapink, M.Oudeman, K.W.Leu, J.N.Helle, Trans. Faraday Soc. 56, 415 (1960)

/54/ R.Parsons, R.Peat, R.M.Reeves, J. Electroanal. Chem. 62, 151 (1975)

/55/ A.N.Frumkin, Ergebn. Exakten Naturwiss. 7, 258 (1928)

/56/ D.E.Broadhead, R.S.Hansen, G.W.Potter Jr., J. Colloid Interf. Sci. 31, 61 (1969)

/57/ K.G.Baikerikar, R.S.Hansen, J. Colloid Interf. Sci. 63 36 (1978)

/58/ S.Trasatti, J. Electroanal. Chem. 28, 257 (1970)

/59/ F.Pulidori, G.Borghesani, R.Pedriali, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74, 79 (1978)

/60/ A.De Battisti, S.Trasatti, J. Electroanal. Chem. 48, 213 (1973)

/61/ B.A.Abd-El-Nabey, S.Trasatti, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71, 1230 (1975)

/62/ A.De Battisti, V.Faggiano, S.Trasatti, J. Electroanal. Chem. 73, 327 (1976)

/63/ R.Payne, J. Electroanal. Chem. 47, 265 (1973)

/64/ W.R.Fawcett, R.O.Loufty, J. Electroanal. Chem. 39, 185 (1972)

/65/ Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, Allgemeine Laboratoriumspraxis, Teil 2, S. 853, G.Thieme, Stuttgart (1959)

/66/ Landolt-Börnstein, Lösungsgleichgewichte I, 2.Teil, Bd. b Springer, Berlin (1962)

/67/ Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, Springer, Berlin

/68/ K.G.Baikerikar, R.S.Hansen, J. Colloid Interf. Sci. 52, 277 (1975)

/69/ R.O.Loufty, J. Electroanal. Chem. 41, 27 (1973)

/70/ D.Rolle, J.W.Schultze, Electrochim. Acta 31, 991 (1986)

/71/ S.Sarangapani, V.K.Venkatesan, Proc. Indian Nat. Sci. Acad. 49A, 124 (1983)

/72/ N.W.Larsen, J. Mol. Struct. 51, 175 (1979)

/73/ Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Viertes Ergänzungswerk, Bd. 6/2, Springer, Berlin (1978)

/74/ Handbook Series of Organic Electrochemistry, Ed. von L.Leites, P.Zuman, E.Rupp, CRC Press, Cleveland, Ohio (1976-1983)

/75/ L.P.Fernandez, L.G.Hepler, J. Am. Chem. Soc. 81, 1783 (1959)

/76/ D.Rolle, J.W.Schultze, Dechema Monographie Vol. 12, S. 65, Verlag Chemie, Weinheim (1986)

/77/ Handbook of Chemistry and Physics, Ed. von R.C.Weast, CRC Press, Cleveland, Ohio (1977)

/78/ E.A.Nechaev, Elektrokhimiya 14, 1403 (1978)

/79/ E.A.Nechaev, V.A.Volgina, Elektrokhimiya 14, 417 (1978)

/80/ R.I.Kaganovich, V.M.Gerovich, O.Yu.Gusakova, Elektrokhimiya 3, 946 (1967)

/81/ R.G.Baikerikar, R.S.Hansen, J. Colloid Interf. Sci. 61, 239 (1977)

/82/ B.B.Damaskin, S.L.Dyatkina, V.M.Gerovich, Elektrokhimiya 21, 716 (1985)

/83/ B.B.Damaskin, V.M.Gerovich, I.P.Gladkikh, R.I.Kaganovich, Russ. J. Phys. Chem. 38, 1351 (1964)

/84/ B.B.Damaskin, Electrochim. Acta 9, 231 (1964)

/85/ C.Barker, D.McKeown, J. Electroanal. Chem. 59, 295 (1975)

/86/ B.E.Conway, R.G.Barradas, Electrochim. Acta 5, 319 (1961)

/87/ J.Taniguchi, K.Machida, N.Sato, T.Sekine, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 1245 (1977)

/88/ J.Dojlido, M.Dmowska-Stanczak, Z.Galus, J. Electroanal. Chem. 94, 107 (1978)

/89/ R.Parsons, F.G.R.Zobel, Trans. Faraday Soc. 62, 3511 (1966)

/90/ D.Gonzalez-Arjona, R.Andreu, M.Rueda, J. Electroanal. Chem. 178, 305 (1984)

/91/ W.Lorenz, U.Gaunitz, Coll. Czech. Chem. Commun. 31, 1389 (1966)

/92/ S.Sarangapani, V.K.Venkatesan, Electrochim. Acta 24, 975 (1979)

/93/ B.B.Damaskin, M.M.Andrusev, V.M.Gerovich, R.I.Kaganovich, Elektrokhimiya 3, 667 (1967)

/94/ E.N.Protskaya, V.M.Gerovich, B.B.Damaskin, Elektrokhimiya 17, 1141 (1981)

/95/ K.M.Joshi, S.Rajagopalan, Electrochim. Acta 17, 479 (1972)

/96/ G.A.Dobren'kov, L.T.Guseva, Elektrokhimiya 17, 1272 (1981)

/97/ B.E.Conway, R.G.Barradas, P.G.Hamilton, J.M.Parry, J. Electroanal. Chem. 10, 485 (1965)

/98/ H.W.Nürnberg, G.Wolff, Coll. Czech. Chem. Commun. 30, 3997 (1965)

/99/ B.E.Conway, J.G.Mathieson, H.P.Dhar, J. Phys. Chem. 78, 1226 (1974)

/100/ B.B.Damaskin, A.A.Survila, S.Ya.Vasina, A.I.Fedorova, Elektrokhimiya 3, 825 (1967)

/101/ M.W.Humphreys, R.Parsons, J. Electroanal. Chem. 82, 369 (1977)

/102/ Cl.Buess-Herman, L.Gierst, N.Vanlaethem-Meuree, J. Electroanal. Chem. 123, 1 (1981)

/103/ S.Bordi, G.Papeschi, J. Electroanal. Chem. 20, 297 (1969)

/104/ Cl.Buess-Herman, N.Vànlaethem-Meuree, G.Quarin, L.Gierst, J. Electroanal. Chem. 123, 21 (1981)

/105/ Cl.Buess-Herman, G.Quarin, L.Gierst, J. Electroanal. Chem. 148, 79 (1983)

/106/ H.Tamura, O.Ikeda, K.Kataoka, Elektrochimiya 14, 699 (1978)

/107/ D.G.Lister, J.K.Tyler, J.H.Hog, N.W.Larsen, J. Mol. Struct. 23, 253 (1974)

/108/ R.Parsons, F.G.R.Zobel, J. Electroanal. Chem. 9, 333 (1965)

/109/ J.W.Schultze, K.J.Vetter, Electrochim. Acta 19, 913 (1974)

/110/ P.Zuman, Substituent Effects in Organic Polarography, Plenum Press, New York (1967)

/111/ H.W.Nürnberg, Z. Anal. Chem. 273, 432 (1975)

/112/ A.E.Lutskii, Yu.I.Beilis, V.I.Fedorchenko, Zh. Obshch. Khim. 43, 101 (1973)

/113/ V.M.Gorokhovskii, N.M.Kuzovenko, V.K.Beloglazova, Zh. Obshch. Khim. 43, 505 (1973)

/114/ Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section Vol. II, Ed. von A.J.Bard und H.Lund, Marcel Dekker, New York (1978)

/115/ K.Nishimoto, R.Fujishiro, Bull. Chem. Soc. Japan 31, 1036 (1958)

/116/ K.Nishimoto, R.Fujishiro, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 699 (1959)

/117/ O.Exner, Dipole Moments in Organic Chemistry, Thieme, Stuttgart (1975)

/118/ Cl.Buess-Herman, J. Electroanal. Chem. 186, 27 (1985), 186, 41 (1985)

/119/ E.Blomgren, J.O'M.Bockris, J. Phys. Chem. 63, 1475 (1959)

/120/ R.Andreoli, G.Battistuzzi Gavioli, G.Grandi, L.Benedetti, J. Electroanal. Chem. 157, 369 (1983)

/121/ L.Benedetti, R.Andreoli, Bioelectrochem. Bioenerg. 9, 541 (1982)

/122/ G.A.Somorjai, M.A.van Hove, Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces, Structure and Bonding 38, Springer, Berlin (1979)

/123/ J.L.Gland, G.A.Somorjai, Surf. Sci. 41, 387 (1974)

/124/ J.L.Gland, G.A.Somorjai, Surf. Sci. 38, 157 (1973)

/125/ J.Barthel, Ionen in wässrigen Lösungen, D.Steinkopff, Darmstadt (1976)

/126/ M.Klessinger, Elektronenstruktur organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim (1982)

/127/ M.E.Peover in 'Reactions of Molecules at Electrodes' Ed. von N.S.Hush, Wiley-Interscience, London (1971)

/128/ E.Heilbronner, H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 2, S. 374, Verlag Chemie, Weinheim (1970)

/129/ J.M.Hale in 'Reactions of Molecules at Electrodes', Ed. von N.S.Hush, Wiley-Interscience, London (1971)

/130/ W.J.Plieth, K.J.Vetter, Z. Physik. Chem., NF 61, 282 (1968)

/131/ H.Gerischer, Electrocatalysis of Non-Metallic Surfaces, Proceedings eines Workshops des National Bureau of Standards, Gaithersburg (1975)

/132/ G.Herren, A.Kuhn, E.Schmidt, Extended Abstracts der 32. ISE-Tagung, Dubrovnik (1981)

/133/ G.Herren, Dissertation, Universität Bern (1984)

/134/ M.M.Lohrengel, K.Schubert, J.W.Schultze, Werkst. u. Korr. 32, 13 (1981)

/135/ D.Rolle, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1982)

/136/ J.Proszt, V.Cieleszky, K.Györbiro, Polarographie, S.42 Akademiai Kiado, Budapest (1967)

/137/ V.Brabec, S.D.Chistian, G.Dryhurst, J. Electroanal. Chem. 85, 389 (1977)

/138/ R.Parsons, R.Payne, Z. Phys. Chem. NF 98, 9 (1975)

/139/ G.Lewis, Corrosion 38, 60 (1982)

/140/ D.Rolle, M.Goledzinowski, J.W.Schultze, Extended Abstracts des 6. Intern. Symp. über Korrosionsinhibitoren, Ferrara (1985)

/141/ E.Gileadi, J. Electroanal. Chem. 11, 137 (1966)

/142/ M.Beltowska-Brzezinska, E.Dutkiewicz, P.Skoluda J. Electroanal. Chem. 181, 235 (1984)

/143/ J.W.Schultze, Electrochim. Acta 17, 451 (1972)

/144/ P.R.Moses, L.Wier, R.W.Murray, Anal. Chem. 47, 1882 (1975)

/145/ R.W.Murray, Acc. Chem. Res. 13, 135 (1980)

/146/ R.W.Murray in " Electroanalytical Chemistry ", Vol. 13 Ed. v. A.J.Bard, Marcel Dekker, New York (1984)

/147/ A.Merz, Nachr. Chem. Tech. Lab. 30, 16 (1982)

/148/ J.Schreurs, E.Barendrecht, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 103, 205 (1984)

/149/ A.F.Diaz, K.K.Kanazawa et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1, 635 (1979); 2, 854 (1979)

/150/ A.F.Diaz, J.I.Castillo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1, 397 (1980)

/151/ A.F.Diaz, J.I.Castillo, J.A.Logan, Wen-Yaung Lee J. Electroanal. Chem. 129, 115 (1981)

/152/ H.Naarmann, Extended Abstracts des Workshops "Electrochemistry of Polymer Layers", Duisburg (1986)

/153/ R.J.Waltman, J.Bargon, A.F.Diaz, J. Phys. Chem. 87, 1459 (1983)

/154/ R.Bittihn et al., Extended Abstracts des Workshops "Electrochemistry of Polymer Layers", Duisburg (1986)

/155/ R.Noufi, D.Tench, L.F.Warren, J. Electrochem. Soc. 128, 2596 (1981)

/156/ A.J.Frank, K.Honda, J.Electroanal. Chem. 150, 673 (1983)

/157/ G.Tourillon, F.Garnier, J. Phys. Chem. 87, 2289 (1983)

/158/ A.Merz, A.J.Bard, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3222 (1978)

/159/ P.J.Peerce, A.J.Bard, J. Electroanal. Chem. 112, 97 (1980)

/160/ N.Oyama, F.C.Anson, J. Amer. Chem. Soc. 101, 3450 (1979)

/161/ G.Mengoli, M.M.Musiani, Electrochim. Acta 31, 201 (1986)

/162/ D.M.Mohilner, R.N.Adams, W.J.Argersinger Jr., J. Amer. Chem. Soc. 84, 3618 (1962)

/163/ E.M.Genies, C.Tsintavis, J. Electroanal. Chem. 200, 127 (1986)

/164/ A.Thyssen, A.Borgerding, U.König, J.Thietke, J.W.Schultze, Extended Abstracts des Workshops "Electrochemistry of Polymer Layers", Duisburg (1986)

/165/ M.Goledzinowski, D.Rolle, J.W.Schultze, Werkst. u. Korr. 36, 381 (1985)

/166/ W.J.Lorentz, Werkst. u. Korr. 31, 108 (1980)

/167/ D.Kuron, H.-J.Rother, R.Holm, S.Storp, Werkst. u. Korr. 37, 83 (1986)

/168/ J.W.Schultze, D.Rolle, Makrom. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht

/169/ U.König, M.M.Lohrengel, Dechema Monographie Vol. 102 Verlag Chemie, Weinheim (1986)

/170/ H.Baumgärtel, K.J.Retzlav in "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Organic Section Vol. 15, Ed. v. A.J.Bard, H.Lund, Marcel Dekker, New York (1984)

/171/ The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 40, P.N.Preston, Benzimidazoles Part 1, Wiley Intersc., New York (1981)

/172/ B.Pfeiffer, A.Thyssen, M.Wolff, J.W.Schultze, in Vorbereitung

/173/ P.Kohl, J.W.Schultze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 953 (1973)

/174/ H.Braun, F.Decker, K.Doblhofer, H.Sotobayashi, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 345 (1984)

/175/ K.Shigehara, N.Oyama, F.C.Anson, J. Amer. Chem. Soc. 103, 2552 (1981)

/176/ M.Goledzinowski, S.Haupt, J.W.Schultze, Electrochim. Acta 29, 493 (1984)

/177/ J.W.Schultze, M.Goledzinowski, S.Haupt, Fundamental Aspects of Corrosion Protection by Surface Modification, Ed. v. E.Cafferty, C.R.Clayton, J.Qudar, The Electrochemical Society, Pennington (1984) 233

/178/ N.Sato, K.Kudo, Electrochim. Acta 19, 461 (1974)

Druck und Verarbeitung: Dissertations Druck Darmstadt, Tel. 0 61 51 / 21 3 53